This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06275202 1

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1884.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME II.

PARIS,

G. MASSON, ÉDITEUR,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain

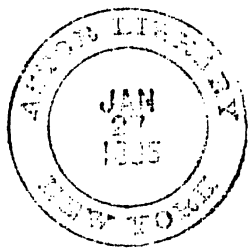
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Augustins, 55.

1884

12943.



ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

PHOSPHINES
DÉRIVÉES
DES ALDÉHYDES;

PAR M. A. DE GIRARD.

INTRODUCTION.

Les analogies étroites de l'hydrogène phosphoré avec l'ammoniaque, augmentées ces dernières années par la découverte du chlorure et de l'hydrate de phosphonium, font prévoir, en Chimie organique, un grand nombre de composés phosphorés encore inconnus.

Les phosphines sont actuellement les seuls corps, renfermant du phosphore, qui se rattachent au type ammoniaque. On n'a pas réussi encore à préparer des amides dérivées de l'hydrogène phosphoré, et l'on ne sait pas davantage obtenir, avec les aldéhydes, des combinaisons phosphorées comparables à l'aldéhyde ammoniaque.

C'est en cherchant, avec M. Engel, à obtenir l'aldéhyde phosphammoniaque que nous avons trouvé un nouveau mode de production de l'acétal (1). J'ai montré que ce

(1) ENGEL et DE GIRARD, *Sur un mode de production de l'acétal* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 692.)

dense qui formait la couche inférieure du liquide plus léger qui constituait la couche supérieure et j'ai examiné successivement ces deux liquides.

Examen du liquide formant la couche inférieure. — Ce liquide est incolore, insoluble dans l'eau et plus lourd. L'acide nitrique ne l'attaque pas à froid et en sépare à chaud de l'iode. Ce liquide, lavé avec un peu d'eau et desséché sur du chlorure de calcium fondu, bout exactement à 102°.

Ces différentes propriétés et le point d'ébullition me permettent de conclure que le liquide inférieur est de l'iodure de propyle (point d'ébullition de l'iodure de propyle : 102°).

Examen du liquide qui constitue la couche supérieure. — Ce liquide est en quantité plus considérable que le précédent. Il est sirupeux, légèrement coloré en rouge, soluble dans l'eau et dans l'éther. Il n'est pas volatil et se décompose, quand on le chauffe, en dégageant de l'hydrogène phosphoré. En dissolvant ce liquide dans l'éther et abandonnant la solution éthérée à l'évaporation spontanée, j'ai obtenu un liquide huileux qui présente les réactions suivantes :

L'acide nitrique en sépare, à froid, de l'iode et l'oxyde vivement à chaud. Le produit de l'oxydation contient de l'acide phosphorique.

Le nitrate d'argent donne un précipité blanc dans la solution aqueuse. Par l'addition d'un peu d'ammoniaque et en chauffant légèrement on obtient un miroir métallique.

Une solution aqueuse de potasse en dégage à chaud de l'hydrogène phosphoré, caractérisé par son odeur et sa flamme verte.

Ce liquide huileux renferme donc les éléments de l'iodure de phosphonium unis à une ou plusieurs molécules d'aldéhyde.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1884.

---

rant beaucoup et finit par laisser un résidu charbonneux.

Ce corps est insoluble dans l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme froid. Il est un peu soluble dans le chloroforme bouillant, très soluble dans l'alcool et dans l'eau.

L'acide nitrique l'attaque vivement à froid avec dégagement de vapeurs rutilantes et mise en liberté de l'iode.

La solution aqueuse de ce composé est très acide. Portée à l'ébullition, elle dégage beaucoup d'hydrogène phosphoré et devient laiteuse, puis redevient limpide en se refroidissant. Cette substance est donc plus soluble à froid qu'à chaud. La solution aqueuse précipite en rouge marron par le sulfate de cuivre et en jaune pâle par le nitrate d'argent, mais ce dernier précipité ne tarde pas à noircir. La réduction est instantanée si l'on ajoute un peu d'ammoniaque ou si l'on chauffe.

Comme je n'ai eu à ma disposition qu'une quantité limitée de ce corps bien cristallisé et qu'il ne se conserve que peu de temps, j'ai employé, pour les expériences suivantes, le liquide sirupeux obtenu en dissolvant l'iodure de phosphonium dans la paraldéhyde, après l'avoir purifié par des lavages à l'éther et avoir chassé l'éther en le chauffant à 50° dans le vide. Voici d'ailleurs l'analyse de ce liquide ainsi purifié :

I. $0^{gr},3675$ de matière, ont fourni $0^{gr},434$ d'acide carbonique et $0^{gr},225$ d'eau.

II. $0^{gr},2325$ de matière ont donné $0^{gr},2745$ d'acide carbonique et $0^{gr},137$ d'eau.

III. $2^{gr},459$ de matière, dissous dans l'eau et précipités par le nitrate d'argent, ont donné $1^{gr},5075$ d'iodure d'argent.

IV. $1^{gr},9955$ de matière, traités de même, ont donné $1^{gr},229$ d'iodure d'argent.

V. $1^{gr},527$ de matière, traités de même, ont donné $0^{gr},9415$ d'iodure d'argent.

VI. $2^{gr},519$ de matière, oxydés par le procédé d'Hofmann, ont donné $0^{gr},760$ de pyrophosphate de magnésium.

VII. $0^{gr},332$ de matière ont fourni $0^{gr},370$ d'acide carbonique et $0^{gr},192$ d'eau.

VIII. $1^{gr},675$ de matière, dissous dans l'eau et précipités par le nitrate d'argent, ont donné $1^{gr},028$ d'iodure d'argent.

IX. $0^{gr},471$ de matière ont fourni $0^{gr},522$ d'acide carbonique et $0^{gr},284$ d'eau.

Les cinq premières analyses ont été faites sur la même matière et les quatre dernières sur une matière obtenue dans une autre préparation. Ces nombres se traduisent ainsi en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	Calcul pour $(C^2H^4O)^4PH^4I$.	Calcul pour $(C^2H^4O)^5PH^4I$.
...	32,2	32,1	»	»	»	»	30,3	»	30,22	28,40	31,41
...	6,8	6,5	»	»	»	»	6,4	»	6,6	5,91	6,28
h.	»	»	»	»	»	8,3	»	»	»	9,17	8,11
...	»	»	33,13	33,28	33,30	»	»	33,1	»	37,57	33,24
)..	»	»	»	»	»	»	»	»	»	18,93	20,94
										99,98	99,98

Les chiffres fournis par les cinq premières expériences se rapprochent des nombres exigés par la formule

$$(C^2H^4O)^5PH^4I.$$

Ceux donnés par les quatre dernières sont compris entre ceux-ci et ceux de la formule $(C^2H^4O)^4PH^4I$.

Ces chiffres admettent deux interprétations : la première est que la liqueur sirupeuse est un mélange des deux corps ayant pour formule

$$(C^2H^4O)^4PH^4I \text{ et } (C^2H^4O)^5PH^4I;$$

la seconde porte à considérer le liquide sirupeux comme renfermant le seul composé $(C^2H^2O)^4PH^4I$ qui serait encore souillé par un peu de paraldéhyde malgré la purification à l'aide de lavages à l'éther dont il a été l'objet.

Je ne suis parvenu à séparer du liquide sirupeux qu'un seul corps : celui qui renferme quatre molécules d'aldéhyde.

Quand on traite l'iodure de tétrahydroxéthylidenphosphonium par une solution concentrée de potasse, ce composé se dissout avec élévation de température et des gouttelettes huileuses se réunissent à la surface. Ce liquide, huileux et incolore, est altéré par un contact prolongé, même à froid, avec la solution alcaline. J'ai mis à profit sa solubilité dans l'éther, pour le séparer rapidement de cette solution avant qu'elle ait pu l'altérer.

Voici comment on prépare ce nouveau composé :

Préparation de la tétrahydroxéthylidenphosphine. — On prend un poids connu du liquide sirupeux obtenu en dissolvant de l'iodure de phosphonium dans de la paraldéhyde, après l'avoir bien lavé à l'éther. On le dissout dans un peu d'eau et l'on verse cette solution dans un ballon. On y ajoute de l'éther, trois à quatre fois le volume de la solution, et puis l'on y verse peu à peu une lessive concentrée de potasse contenant la quantité d'alcali nécessaire pour fixer tout l'iode. La liqueur s'échauffe un peu et dégage, par suite, un peu d'hydrogène phosphoré. Il faut refroidir en plaçant le ballon dans de l'eau froide. On agite, afin de mettre l'éther en contact avec le liquide à dissoudre. Ce traitement est recommencé de la même façon à plusieurs reprises. L'éther provenant de ces opérations successives est réuni dans un même ballon et abandonné au repos jusqu'au lendemain. On le décante alors pour le séparer d'un peu d'eau qu'il a pu entraîner, et on le soumet à la distillation. Cette solution éthérée, qui est très limpide quand elle est laissée au repos, offre la singulière particularité de devenir laiteuse quand on l'agite.

Lorsque l'éther a été chassé, il reste un liquide incolore et huileux très soluble dans l'eau, possédant l'odeur de l'hydrogène phosphoré. L'éther distillé renferme un peu

d'aldéhyde. Ce liquide incolore a été analysé après avoir été placé quatre jours dans le vide sur l'acide sulfurique; il n'a plus alors l'odeur de l'hydrogène phosphoré, parce qu'il a été débarrassé ainsi de celui qu'il tenait en dissolution :

I. $0^{gr},420$ de matière ont donné $0^{gr},6705$ d'acide carbonique et $0^{gr},336$ d'eau.

II. $0^{gr},207$ de matière ont donné $0^{gr},333$ d'acide carbonique et $0^{gr},165$ d'eau.

III. $1^{gr},370$ de matière, oxydés par le procédé d'Hofmann, ont donné $0^{gr},639$ de pyrophosphate de magnésium.

IV. $1^{gr},494$ de matière, traités de même, ont donné $0^{gr},7365$ de pyrophosphate de magnésium.

Ces deux dosages de phosphore ont été effectués en oxydant par l'eau régale et calcinant le résidu avec du carbonate de sodium (procédé d'Hofmann). Les résultats sont moins exacts, à cause des pertes, presque inévitables, que ceux fournis par le procédé de Carius. Les combustions ont été faites avec un mélange de chromate de plomb et d'oxyde de cuivre. Ces résultats, traduits en centièmes, deviennent :

					Calcul	
	I.	II.	III.	IV.	pour $(CH^3\text{-}COH)^4PH^4OH$.	pour $(CH^3\text{-}COH)^4PH^3$.
Carbone..	43,53	43,86	»	»	42,10	45,71
Hydrogène	8,88	8,85	»	»	9,21	9,04
Phosphore	»	»	12,90	13,63	13,69	14,76
Oxygène..	»	»	»	»	35,09	30,48
					99,99	99,99

Ces nombres sont compris entre ceux exigés par les deux formules $(CH^3\text{-}COH)^4PH^4OH$ et $(CH^3\text{-}COH)^4PH^3$.

Ce liquide huileux, dissous dans un peu d'éther et abandonné sous une cloche sur de l'acide sulfurique, se remplit, au bout d'un temps variable, quelquefois long, de

cristaux empâtés dans un liquide épais. Pour les débarrasser de ce liquide, je les ai comprimés à la presse entre des feuilles de papier à filtre, et j'ai achevé de les purifier en les lavant avec un peu d'éther et les comprimant de nouveau entre des feuilles de papier à filtre.

J'ai obtenu ainsi une matière cristalline un peu molle, qui présentait au microscope l'aspect de lames rhomboédriques. J'en ai fait l'analyse après l'avoir desséchée dans le vide.

I. $0^{gr},2805$ de matière ont donné $0^{gr},4675$ d'acide carbonique et $0^{gr},228$ d'eau.

II. $0^{gr},5495$ de matière, oxydés par la méthode de Carius, ont donné $0^{gr},2860$ de pyrophosphate de magnésium.

III. $0^{gr},2565$ de matière, traités de même, ont donné $0^{gr},139$ de pyrophosphate de magnésium.

IV. $0^{gr},279$ de matière, traités de même, ont donné $0^{gr},1535$ de pyrophosphate de magnésium.

V. $0^{gr},1665$ de matière ont donné $0^{gr},281$ d'acide carbonique et $0^{gr},133$ d'eau.

Les analyses I et II ont été faites sur la même préparation; et les autres, III, IV et V, sur une préparation différente.

Ces résultats se traduisent en centièmes de la façon suivante :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calcul pour $(CH^3\text{-}COH)^4P$
Carbone.....	45,44	»	»	»	46,02	45,71
Hydrogène.....	9,00	»	»	»	8,87	9,04
Phosphore.....	»	14,40	14,99	15,22	»	14,76
Oxygène.....	»	»	»	»	»	30,47
						99,98

Ces nombres concordent avec ceux donnés par la formule $(CH^3\text{-}COH)^4PH^3$. Ce composé est donc la tétrahydroxéthylidenphosphine.

$4^{gr},453$ de ce liquide huileux (mélange d'hydrate de tétrahydroxéthylidenphosphonium et de tétrahydroxéthylidenphosphine), chauffés deux heures à 150°, ont pesé après $2^{gr},728$, ce qui représente une perte de 40,3 pour 100. Chauffés une heure de plus entre 150° et 170°, une nouvelle pesée a donné $2^{gr},583$; ce qui faisait une perte totale de 41,99 pour 100. Au commencement il s'est dégagé beaucoup d'hydrogène phosphoré. Le résidu, après refroidissement, était dur, vitreux et incolore. Je l'ai pulvérisé et analysé.

I. $0^{gr},355$ de matière ont fourni $0^{gr},557$ d'acide carbonique et $0^{gr},275$ d'eau.

II. $0^{gr},318$ de matière ont fourni $0^{gr},490$ d'acide carbonique et $0^{gr},250$ d'eau. Ces deux combustions ont été faites avec du chromate de plomb.

III. $0^{gr},256$ de matière, oxydés par le procédé d'Hofmann, ont donné $0^{gr},123$ de pyrophosphate de magnésium.

Ce qui, traduit en centièmes, donne :

				Calcul	
	I.	II.	III.	pour $(CH^3\text{-}COH)^4PH^4OH$.	pour $(CH^3\text{-}COH)^4PH^3$.
Carbone.....	42,78	42,01	»	42,10	45,71
Hydrogène....	8,69	8,73	»	9,21	9,04
Phosphore....	»	»	13,29	13,59	14,76
Oxygène.....	»	»	»	35,00	30,47
				99,90	99,91

Ces nombres se rapprochent de ceux exigés par la formule $(CH^3\text{-}COH)^4PH^4OH$; ils indiquent qu'en chauffant le liquide sirupeux, qui est un mélange de $(CH^3\text{-}COH)^4PH^3$ et de $(CH^3\text{-}COH)^4PH^4OH$, le premier se volatilise en se décomposant en majeure partie, tandis que le composé $(CH^3\text{-}COH)^4PH^4OH$, qui est plus stable, devient prédominant dans le résidu. Cette conclusion est confirmée par

l'analyse du produit cristallin passé à 140°-180°, que je donne ci-après.

En chauffant le même liquide dans une cornue munie d'un récipient, il a passé de 140° à 180° un liquide au sein duquel des cristaux se sont formés au bout de quelques jours.

Ces cristaux ont été séparés du liquide qui les baignait par filtration à l'aide du vide, lavés avec un peu d'éther et séchés dans le vide, puis analysés.

$0^{gr},129$ de matière ont donné $0^{gr},218$ d'acide carbonique et $0^{gr},105$ d'eau.

En centièmes :

		Calcul pour $(C^2H^4O)^4PH^3$.
Carbone.....	46,07	45,71
Hydrogène.....	9,02	9,04
Phosphore.....	»	14,76
Oxygène.....	»	30,47
		99,98

Le produit analysé était donc de la tétrahydroxéthylidenphosphine, qui avait distillé en se décomposant pour la majeure partie.

Propriétés de la tétrahydroxéthylidenphosphine. — Ce corps, à l'état huileux, chauffé dans un tube d'essai, fournit beaucoup d'hydrogène phosphoré et laisse un résidu charbonneux; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans le chloroforme et dans l'éther, insoluble dans le sulfure de carbone. La solution aqueuse, très acide, donne avec le nitrate d'argent un précipité qui brunit bientôt et noircit de suite par l'addition d'un peu d'ammoniaque. En ajoutant une goutte de soude à la solution argentique légèrement ammoniacale, on obtient un miroir métallique sans chauffer.

L'acide chlorhydrique concentré dissout ce liquide huileux. Si l'on ajoute à cette dissolution de l'acide nitrique, il se dégage des bulles d'hydrogène phosphoré qui prennent feu à la surface du liquide. L'acide nitrique ordinaire et cet acide fumant le dissolvent aussi et ne l'attaquent pas à froid; mais, en chauffant un peu, l'oxydation est très vive.

Le liquide huileux se dissout dans le bisulfite de sodium sans donner de cristaux. Il réduit à froid le permanganate de potassium et précipite en noir, à chaud, le réactif cupropotassique. Il ne donne pas de précipité avec le bichlorure de platine acidulé par l'acide chlorhydrique.

Si l'on verse une solution concentrée de potasse sur ce liquide huileux, il monte d'abord à la surface; mais il se dissout bientôt en dégageant de l'hydrogène phosphoré mêlé d'hydrogène. En effet, si l'on fait passer les gaz à travers une solution de nitrate d'argent, un abondant précipité brun prend naissance et l'on recueille un gaz qui brûle avec une flamme pâle. En même temps une faible quantité d'un liquide coloré se rassemble à la surface de la solution. Ce liquide augmente un peu et se colore davantage si l'on chauffe légèrement. Il a été séparé, dissous dans un peu d'eau et neutralisé par un peu d'acide chlorhydrique, puis finalement distillé sur du carbonate de calcium. Tout a passé entre 60° et 107°. Le liquide distillé n'était pas inflammable, avait l'odeur de l'aldéhyde et donnait un beau miroir à froid avec le nitrate d'argent additionné d'ammoniaque et d'une goutte de soude : c'était donc une solution aqueuse d'aldéhyde.

La solution alcaline, neutralisée par l'acide sulfurique, a été portée à l'ébullition pour la débarrasser de l'aldéhyde. Elle a fourni, à l'aide de la chaleur, un précipité blanc avec le bichlorure de mercure, un précipité rouge avec le sulfate de cuivre, et un précipité noir avec le nitrate d'argent additionné d'ammoniaque sans former de

miroir. Elle ne donnait rien avec le mélange magnésien.

Elle renfermait donc de l'acide hypophosphoreux. Je reviendrai sur cette action de la potasse dans la partie théorique de ce travail.

Action de l'oxyde d'argent. — L'étude de cette action était très utile à examiner, car elle devait éclairer la constitution du composé. Je reviendrai aussi sur ce point dans le second Chapitre.

10^{gr} du liquide huileux, lequel avait été au préalable bien desséché dans le vide et chauffé une demi-heure vers 80° pour le débarrasser de l'hydrogène phosphoré libre qu'il pouvait contenir, ont été dissous dans 100^{cc} d'eau et mis à digérer avec de l'oxyde d'argent bien lavé, provenant de 60^{gr} de nitrate d'argent cristallisé. J'ai laissé réagir à froid dans l'obscurité pendant trois jours. Il s'est formé un miroir sur les parois du vase et l'oxyde d'argent a beaucoup bruni. Le troisième jour, j'ai chauffé à 100°, sans faire bouillir, et j'ai filtré la liqueur chaude. La liqueur filtrée a déposé, en se refroidissant, des cristaux blancs que j'ai séparés par le filtre. L'eau mère, concentrée au bain-marie, s'est troublée et a laissé déposer un précipité noir. Je l'ai filtrée de nouveau à chaud, et la liqueur filtrée a abandonné encore, en se refroidissant, de nouveaux cristaux. Ces différents cristaux ont été rassemblés, lavés avec un peu d'eau froide, purifiés par cristallisation dans l'eau bouillante, comprimés entre des feuilles de papier à filtre, desséchés dans le vide et enfin analysés.

$0^{gr},121$ de ce sel calcinés ont laissé $0^{gr},0785$ d'argent métallique, ce qui correspond à 64,87 pour 100. L'acétate d'argent doit donner théoriquement 64,67 pour 100 d'argent.

D'ailleurs le sel d'argent obtenu a tous les caractères de l'acétate d'argent. Il se présente sous l'aspect de lames blanches cristallines, et noircit quand on le chauffe à l'étuve à 100°.

J'ai examiné le premier précipité brun obtenu en chauffant la liqueur primitive à 100° et qui devait renfermer un excès d'oxyde d'argent, après l'avoir bien lavé à l'eau bouillante.

Une portion de ce précipité a été mise en suspension dans l'eau et décomposée par un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur, séparée par le filtre du sulfure d'argent, a été portée à l'ébullition pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré. Cette liqueur était acide et donnait un abondant précipité cristallin par le mélange magnésien. Elle donnait aussi un abondant précipité jaune par le nitromolybdate d'ammonium. Additionnée de nitrate d'argent et neutralisée avec précaution par l'ammoniaque, elle fournissait un précipité jaune, soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

Il y avait donc du phosphate d'argent dans ce premier précipité brun.

Une autre portion de ce même précipité brun a été lavée avec de l'acide nitrique très étendu. Il est resté sur le filtre de l'argent métallique qui décomposait à froid l'acide nitrique concentré avec production de vapeurs rutilantes. La liqueur filtrée renfermait beaucoup d'argent. Je m'en suis débarrassé par l'acide chlorhydrique et la liqueur filtrée de nouveau précipitait abondamment par le mélange magnésien et par le nitromolybdate d'ammoniaque.

L'oxyde d'argent agissant sur la tétrahydroxéthylidenphosphine transforme donc le phosphore en acide phosphorique et l'aldéhyde en acide acétique.

IV. — Combinaison de l'aldéhyde propionique avec l'iodure de phosphonium.

Si l'on veut essayer de faire agir, à la température ordinaire, l'iodure de phosphonium sur l'aldéhyde propionique, on observe que le liquide entre en ébullition et se

colore beaucoup. Il est donc nécessaire d'opérer à froid sur de petites quantités.

L'aldéhyde propionique, dont je me suis servi dans les expériences suivantes, avait été distillée entre 49° et 52°.

Préparation de la combinaison de l'iodure de phosphonium avec l'aldéhyde propionique. — On verse 12^{gr} d'aldéhyde propionique dans un petit flacon à large goulot, bouché à l'émeri, qu'on place dans un mélange de glace et de sel. Quand le liquide est bien refroidi, on ajoute, en agitant et à plusieurs reprises, 8^{gr} d'iodure de phosphonium pulvérisés. Les premières portions d'iodure de phosphonium déterminent une vive réaction, mais elle se calme bientôt, et, si l'on a soin de continuer d'agiter, l'iodure de phosphonium se dissout, tandis que le liquide se transforme en une masse blanche de consistance butyreuse. Il convient alors d'ajouter de l'éther et d'agiter de nouveau. On obtient ainsi une solution éthérée et une matière cristalline très blanche (A).

La solution éthérée abandonne par l'évaporation une petite quantité d'un liquide sirupeux.

La matière cristalline est jetée sur un filtre et lavée avec un peu d'éther. Il passe deux liquides : l'un plus léger qui est une solution de cette matière dans l'éther, l'autre plus lourd, sirupeux, qui cristallise au bout de quelques jours. On comprime entre des feuilles de papier à filtre la matière cristalline restée sur le filtre.

J'ai fait deux combustions de cette matière après l'avoir laissée vingt-quatre heures sous une cloche avec de l'acide sulfurique.

I. 0^{gr},4250 de matière ont fourni 0^{gr},531 d'acide carbonique et 0^{gr},279 d'eau.

II. 0^{gr},427 de matière ont fourni 0^{gr},535 d'acide carbonique et 0^{gr},285 d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	Calcul pour $(C^2H^5COH)^3PH^3I$.	Calcul pour $(C^2H^5COH)^4PH^4I$.
Carbone...	34,07	34,16	32,14	36,54
Hydrogène.	7,29	7,44	6,54	7,10
Iode.....	»	»	37,79	32,23
Phosphore.	»	»	9,22	7,86
Oxygène...	»	»	14,28	16,26
			99,97	99,99

Ces nombres sont compris entre ceux qu'exigent les deux formules

$$(C^2H^5COH)^3PH^3I \quad \text{et} \quad (C^2H^5COH)^4PH^4I.$$

Cette matière se conserve assez bien pendant quelques jours dans un flacon bouché ; mais, au bout d'un certain temps, elle se transforme en un liquide brun. Elle n'a pas d'odeur désagréable et ne sent pas du tout l'hydrogène phosphoré. Elle est insoluble dans le chloroforme froid et se dissout dans ce véhicule à l'ébullition.

L'analyse de cette matière indique qu'elle est constituée par un mélange de deux composés. L'emploi du chloroforme bouillant m'a permis de séparer, à l'état de pureté, l'un d'eux, celui qui a pour formule

$$(C^3H^6O)^4PH^3I.$$

Si l'on traite, en effet, la matière blanche, analysée plus haut, par du chloroforme bouillant, ce liquide abandonne, en se refroidissant, un corps très blanc cristallisé sous forme de lamelles rhomboédriques.

Ce corps a été comprimé avec soin entre des feuilles de papier à filtre, placé vingt-quatre heures dans le vide sur l'acide sulfurique et soumis à l'analyse :

I. $0^{gr},235$ de matière ont fourni $0^{gr},3125$ d'acide carbonique et $0^{gr},157$ d'eau.

II. $0^{gr},300$ de matière ont fourni $0^{gr},403$ d'acide carbonique et $0^{gr},2045$ d'eau.

III. $0^{gr},3595$ de matière, calcinés avec de la chaux pure, ont donné $0^{gr},216$ d'iodure d'argent.

IV. $0^{gr},343$ de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné $0^{gr},103$ de pyrophosphate de magnésium.

V. $0^{gr},368$ de matière, traités de même, ont donné $0^{gr},109$ de pyrophosphate de magnésium.

VI. $0^{gr},390$ de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné $0^{gr},451$ d'iodure d'argent.

Ces nombres, traduits en centièmes, deviennent :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Calcul pour $(C^3H^6O)^4PH$
Carbone..	36,26	36,63	»	»	»	»	36,54
Hydrogène	7,42	7,42	»	»	»	»	7,10
Phosphore.	»	»	»	8,17	8,18	»	7,86
Iode.....	»	»	32,42	»	»	32,17	32,23
Oxygène..	»	»	»	»	»	»	16,26
							99,99

Ce qui s'accorde bien avec la formule

$$(C^3H^6O)^4PH^4I.$$

Ce corps est donc bien l'iodure de tétrahydroxypropylidenphosphonium.

Le chloroforme qui a abandonné ce corps par refroidissement a été placé sous une cloche avec de l'acide sulfurique. Il a laissé en se volatilisant une matière cristalline brune trop altérée pour être analysée, qui était peut-être le composé renfermant trois fois l'aldéhyde.

J'ai fait une combustion de la matière sirupeuse passée avec l'éther et qui a cristallisé au bout de quelque temps. Elle a sensiblement la même composition que la matière blanche avant d'avoir été purifiée par la recristallisation dans le chloroforme. C'est encore un mélange.

0^{gr},417 de matière ont donné 0^{gr},532 d'acide carbonique et 0^{gr},274 d'eau.

Ce qui donne pour 100 :

		Calcul	
		pour $(C^2H^5COH)^3PH^4I$.	pour $(C^2H^5COH)^4PH^4I$.
Carbone	34,78	32,14	36,54
Hydrogène ..	7,29	6,54	7,1

Propriétés de l'iodure de tétrahydroxypropylidenphosphonium. — Ce corps se présente sous la forme de petits cristaux blancs et brillants qui, vus au microscope, offrent l'apparence de lamelles rhomboédriques. Il se conserve assez bien pendant quelque temps, quand il est pur, mais s'altère rapidement au bout de quelques jours s'il n'a pas été purifié par recristallisation dans le chloroforme bouillant. Cette altération se produit au bout de quelques heures dans le vide. C'est probablement la petite portion du composé à 3^{mol} d'aldéhyde qu'il renferme dans ce cas, qui éprouve cette décomposition. Nous verrons le même fait se produire à propos de l'œnanthol.

Ce corps fond à 95°-96° sans perdre de l'acide iodhydrique et se transforme en un liquide incolore. L'acide nitrique l'attaque vivement à froid avec dégagement de vapeurs rutilantes et mise en liberté de l'iode. Il est très soluble dans l'alcool et un peu dans l'éther. La solution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée, ne laisse déposer que quelques cristaux, la majeure partie restant à l'état sirupeux et ne cristallisant qu'après un temps assez long. L'eau ne le dissout pas à froid et le décompose à l'ébullition en dégageant de l'hydrogène phosphoré.

Traité par une solution concentrée de potasse, ce corps se dissout avec élévation de température et l'on voit un liquide huileux monter à la surface de l'eau.

Pour isoler ce nouveau composé, on opère de la façon suivante :

Préparation de l'hydrate de trihydroxypropylidenphosphonium. — On traite un certain poids du composé blanc (A) obtenu en dissolvant de l'iodure de phosphonium dans de l'aldéhyde propionique refroidie et reprenant le mélange par l'éther, par une solution de potasse contenant la quantité d'alcali nécessaire pour s'emparer de tout l'iode. On agite, à plusieurs reprises, cette solution avec de l'éther. La solution éthérée, séparée à l'aide d'un entonnoir à robinet et distillée, laisse un liquide incolore sentant l'hydrogène phosphoré.

Le liquide ainsi obtenu est laissé pendant plusieurs jours sous une cloche à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique, sans présenter aucun indice de cristallisation, et finit par perdre toute odeur d'hydrogène phosphoré. Placé pendant dix jours dans le vide sur de l'acide sulfurique, il devient sirupeux. Je l'ai analysé dans cet état :

I. $0^{gr},2875$ de matière ont fourni $0^{gr},504$ d'acide carbonique et $0^{gr},247$ d'eau.

II. $0^{gr},1355$ de matière ont fourni $0^{gr},412$ d'acide carbonique et $0^{gr},207$ d'eau.

III. $0^{gr},4345$ de matière, oxydés par la méthode de Carius, ont donné $0^{gr},2175$ de pyrophosphate de magnésium.

Ce qui donne pour 100 :

	I.	II.	III.	Calcul pour $(C^3H^6O)^3PH^4OH$.
Carbone....	47,80	47,70	»	47,78
Hydrogène..	9,85	9,76	»	10,17
Phosphore..	»	»	13,85	13,71
Oxygène....	»	»	»	28,31
				99,97

Ces nombres concordent avec ceux de la formule

$$(C^3H^6O)^3PH^4OH.$$

Donc, en perdant de l'iode, la molécule se simplifie et

perd aussi de l'aldéhyde. On trouve, en effet, de l'aldéhyde propionique dans l'éther distillé. Ce liquide sirupeux, incristallisable, est donc l'hydrate de trihydroxypropylidenphosphonium.

Propriétés de l'hydrate de trihydroxypropylidenphosphonium. — Ce corps est soluble dans l'alcool et dans l'éther et un peu dans l'eau. Mis en contact avec ce dernier liquide, il tombe d'abord au fond et ne se dissout que par l'agitation. L'addition de chlorure de calcium ne le sépare pas de la solution aqueuse.

La solubilité dans l'eau est plus grande à froid qu'à chaud. En effet, la solution aqueuse se trouble quand on la chauffe et redevient limpide par le refroidissement. On peut reproduire cette expérience plusieurs fois de suite.

Je me suis assuré que la solution aqueuse de l'aldéhyde propionique ne présentait pas cette particularité.

La solution aqueuse de l'hydrate de tétrahydroxypropylidenphosphonium est à réaction acide. Elle ne paraît pas se décomposer à l'ébullition et ne dégage pas d'hydrogène phosphoré. Elle offre une odeur éthérée agréable. Elle n'est pas précipitée à froid par le nitrate d'argent, mais la liqueur noircit bientôt. Si l'on additionne le nitrate d'argent d'un peu d'ammoniaque et que l'on chauffe légèrement, il se forme un miroir métallique.

L'hydrate de tétrahydroxypropylidenphosphonium n'est pas volatil. Chauffé dans un tube à essais, il perd de l'hydrogène phosphoré et se charbonne. Chauffé sur un fragment de porcelaine, il brûle sans résidu avec une flamme verte.

Ce composé, traité par une solution concentrée de soude, s'est échauffé en dégageant en abondance un gaz sans odeur qui brûlait avec une flamme pâle : c'était de l'hydrogène. En même temps, un liquide coloré se rassemblait à la surface de la solution alcaline. Le dégagement gazeux a continué longtemps sans chauffer. La petite quantité de

liquide coloré qui surnageait a été séparée à l'aide d'un entonnoir à robinet et examinée : ce liquide était oxydé vivement par l'acide nitrique, et le produit résultant de l'oxydation ne contenait pas d'acide phosphorique. Il était soluble dans une quantité suffisante d'eau ; la solution aqueuse chauffée à l'ébullition dégageait de l'aldéhyde propionique, reconnaissable à son odeur, et brûlant avec une flamme éclairante. Cette solution aqueuse réduisait le nitrate d'argent additionné d'un peu d'ammoniaque, avec formation d'un miroir métallique.

Ce liquide coloré était donc de l'aldéhyde propionique un peu altérée par le contact prolongé de la solution alcaline concentrée.

J'ai examiné aussi la liqueur alcaline séparée du liquide dont je viens de parler : cette liqueur a été neutralisée par l'acide sulfurique et portée à l'ébullition pour chasser l'aldéhyde propionique qu'elle pouvait retenir. Ainsi traitée, elle réduisait le sulfate de cuivre additionné d'acide sulfurique et le bichlorure de mercure. Elle précipitait en blanc à froid le nitrate d'argent et le précipité noircissait à chaud. Si l'on ajoutait au nitrate d'argent un peu d'ammoniaque, il se formait encore un précipité noir, mais pas de miroir métallique. Le chlorure de baryum ammoniacal et le mélange magnésien ne précipitaient pas cette liqueur. Elle renfermait donc de l'acide hypophosphoreux.

Donc la potasse, en solution aqueuse, décompose l'hydrate de trihydroxypropylidenphosphonium en mettant l'aldéhyde propionique en liberté et oxydant l'hydrogène phosphoré, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène.

V. — Combinaison de l'aldéhyde isobutylique avec l'iodure de phosphonium.

L'aldéhyde isobutylique que j'ai employée bout de 61° à 65°.

L'action de l'iodure de phosphonium sur l'aldéhyde isobutylique est très vive. Il est nécessaire de placer le flacon dans lequel s'opère la combinaison au sein de la glace, mais on peut se dispenser d'employer le mélange de glace et de sel.

En ajoutant quelques fragments d'iodure de phosphonium dans de l'aldéhyde isobutylique bien refroidie, on n'observe sur-le-champ rien de particulier; mais le lendemain on s'aperçoit que toute l'aldéhyde s'est transformée en une masse cristalline.

Cette matière est soluble dans l'alcool à 85° bouillant et cristallise par le refroidissement. Ces cristaux sont de jolis prismes, assez gros pour être nettement distingués à l'œil nu. Lavés avec un peu d'alcool froid et comprimés entre des feuilles de papier à filtre, ils fondent exactement à la température de 59°-60°. Ils ne renferment pas de phosphore.

L'absence de phosphore, rapprochée du point de fusion, de la forme cristalline et des conditions de formation de ce corps, me permettent, je crois, d'affirmer que c'est de la paraisobutylaldéhyde.

Le premier effet de l'iodure de phosphonium est donc de polymériser l'isobutylaldéhyde. Nous avons déjà observé le même fait avec l'aldéhyde éthylique.

Préparation de la combinaison de l'aldéhyde isobutylique avec l'iodure de phosphonium. — On ajoute 5^{gr} d'iodure de phosphonium dans 10^{gr} d'aldéhyde isobutylique bien refroidis, en ayant soin d'agiter. L'iodure de phosphonium se dissout sans que la température s'élève ni que la liqueur se colore. Le tout se prend en une masse blanche de consistance butyreuse qui, sortie de la glace, fond et donne un liquide très sirupeux et incolore. Ce liquide est dissous dans l'éther, et la solution éthérée, livrée à l'évaporation spontanée, l'abandonne de nouveau dans le même état.

Le liquide sirupeux ainsi obtenu a été placé six heures dans le vide, puis j'en ai fait une combustion :

$0^{gr},3190$ de matière ont donné $0^{gr},508$ d'acide carbonique et $0^{gr},2385$ d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

		Calcul pour $(C^4H^8O)^4PH^4I$.	Calcul pour $(C^4H^8O)^5PH^4I$.
Carbone.....	43,42	42,66	45,97
Hydrogène.....	8,30	7,11	8,42
Phosphore.....	»	6,88	5,93
Iode.....	»	28,22	24,22
Oxygène.....	»	14,22	15,32
		100,09	99,96

Ces nombres sont compris entre ceux exigés par les deux formules $(C^4H^8O)^4PH^4I$ et $(C^4H^8O)^5PH^4I$. Ils permettent de supposer que, si j'avais pu obtenir ce corps à l'état cristallisé, il renfermerait, comme les précédents, quatre molécules d'aldéhyde isobutylique unies à une seule d'iodure de phosphonium.

La combustion dont je donne les résultats ci-dessus m'ayant fait voir que j'avais affaire à un mélange, je n'ai pas cru devoir en faire une analyse complète. Il n'y avait pas intérêt à analyser un liquide sirupeux, incristallisable et que je n'avais pu réussir à purifier.

Propriétés de la combinaison de l'iodure de phosphonium avec l'aldéhyde isobutylique. — Ce liquide, chauffé dans un tube à essais, perd d'abord de l'aldéhyde isobutylique, puis se colore et se décompose en donnant de l'hydrogène phosphoré et des fumées blanches d'acide iodhydrique. Il reste en dernier lieu un résidu noir peu abondant.

Ce liquide est soluble dans l'éther et le chloroforme. La solution chloroformique l'abandonne, par l'évaporation

spontanée, dans le même état. Il est insoluble dans la benzine à froid et se dissout dans ce liquide à l'ébullition. La benzine, en se refroidissant, le laisse encore sous la forme d'un liquide sirupeux. Il est insoluble dans le sulfure de carbone qui le précipite de sa solution éthérée. Ce liquide est insoluble dans l'eau et plus lourd. L'eau le décompose, en partie du moins, à l'ébullition en produisant de l'hydrogène phosphoré. Il ne se dissout pas dans le bisulfite de sodium.

L'acide nitrique oxyde ce liquide en mettant de l'iode en liberté, et le produit de l'oxydation renferme de l'acide phosphorique.

Lavé avec du sulfure de carbone et redissous dans l'éther, on le retrouve encore, après le départ de ce dissolvant, sous la forme d'un liquide sirupeux et incristallisable.

J'ai réussi, de la même façon que précédemment, en traitant ce liquide par une solution aqueuse de potasse en présence de l'éther, à lui enlever l'iode. L'éther distillé laisse un liquide sirupeux et incolore dont je n'ai pas poursuivi l'étude.

VI. — Combinaison de l'aldéhyde valérique avec l'iodure de phosphonium.

L'aldéhyde valérique que j'ai employée avait été distillée entre 91° et 93°.

Quand on introduit de l'iodure de phosphonium pulvérisé dans de l'aldéhyde valérique, le liquide s'échauffe et se colore un peu. Il est nécessaire, pour obtenir un produit incolore, de refroidir au commencement ou d'opérer sur de petites quantités.

Préparation de la combinaison de l'aldéhyde valérique avec l'iodure de phosphonium. — 30^{gr} d'aldéhyde valérique sont versés dans un flacon à large goulot que

l'on entoure de glace. On y introduit 11^{gr} d'iodure de phosphonium pulvérisé et l'on agite avec une baguette jusqu'à ce que le tout soit devenu une matière blanche et molle. On ajoute alors de l'éther et l'on filtre. La solution éthérée laisse par l'évaporation une matière cristalline blanche qui est la combinaison qu'on s'était proposé d'obtenir.

Il reste sur le filtre, si l'on n'a pas employé une quantité suffisante d'éther, une portion de la matière blanche et molle (A).

J'ai commencé par faire l'analyse de cette matière (A) après l'avoir comprimée entre des feuilles de papier à filtre et placée pendant vingt-quatre heures sous une cloche avec de l'acide sulfurique destiné à absorber les dernières traces d'éther. Elle jaunit un peu pendant qu'on la dessèche.

I. 0^{gr},2125 de matière ont fourni 0^{gr},360 d'acide carbonique et 0^{gr},173 d'eau.

II. 0^{gr},261 de matière ont fourni 0^{gr},4425 d'acide carbonique et 0^{gr},217 d'eau.

III. 0^{gr},2435 de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné 0^{gr},055 de pyrophosphate de magnésium.

Ces nombres, traduits en centièmes, deviennent :

	I.	II.	III.	Calcul pour $(C^5H^{10}O)^4PH^4I$.	Calcul pour $(C^5H^{10}O)^3PH$
Carbone.....	46,19	46,20	»	47,45	42,85
Hydrogène.....	9,04	9,20	»	8,69	8,09
Phosphore.....	»	»	6,24	6,12	7,38
Iode.....	»	»	»	25,09	30,23
Oxygène.....	»	»	»	12,64	11,43
				99,99	99,98

Ces nombres se rapprochent de ceux de la formule

$(C^5H^{10}O)^4PH^4I$ et indiquent que la matière renferme probablement un peu du composé $(C^5H^{10}O)^3PH^4I$.

La matière cristalline déposée par la solution éthérée a été comprimée entre des feuilles de papier à filtre, lavée avec un peu d'éther, comprimée de nouveau, placée dans le vide vingt-quatre heures et analysée.

I. Cette analyse a été faite sur la matière laissée trois jours dans le vide et qui a un peu jauni.

$0^{gr},349$ de matière ont fourni 0,614 d'acide carbonique et $0^{gr},278$ d'eau.

II. $0^{gr},582$ de matière, calcinés avec de la chaux sodée, ont fourni $0^{gr},271$ d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},450$ de matière, calcinés avec de la chaux sodée, ont donné $0^{gr},208$ d'iodure d'argent.

IV. Ce dosage a été fait sur une matière obtenue dans une autre préparation. On ne l'a pas desséchée dans le vide.

$0^{gr},3255$ de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné $0^{gr},076$ de pyrophosphate de magnésium.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.	Calcul pour $(C^5H^{10}O)^4PH^4I$.
Carbone.....	47,85	»	»	»	47,45
Hydrogène...	8,85	»	»	»	8,69
Iode	»	25,10	24,97	»	25,09
Phosphore ...	»	»	»	6,46	6,12
Oxygène.....	»	»	»	»	12,64
					99,99

Ces nombres s'accordent avec ceux de la formule

$$(C^5H^{10}O)^4PH^4I.$$

Le corps ainsi obtenu cristallise confusément et s'altère avec facilité, probablement parce qu'il renferme encore un

peu du composé $(C^5H^{10}O)^3PH^4I$. J'ai pu obtenir ce corps bien cristallisé en opérant de la façon suivante :

Je dissous $1\,1^{gr}$ d'iodure de phosphonium finement pulvérisés dans $3o^{gr}$ d'aldéhyde placés dans la glace. Quand le tout est pris en une masse molle et blanche, j'ajoute de l'éther, trois fois le volume de la matière, dans le flacon encore refroidi. Tout se dissout. Quelques fragments d'iodure qui restent au fond sont décomposés par l'éther. Je place le flacon débouché sous une cloche à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique. Au bout de vingt-quatre heures, de petits cristaux très brillants se sont déposés sur les parois et au fond du flacon. Alors le liquide restant est décanté. Ces cristaux sont recueillis, comprimés entre des feuilles de papier à filtre, lavés avec un peu d'éther et comprimés de nouveau. Ils sont brillants, très blancs et assez durs ; examinés au microscope, ils offrent l'apparence de lamelles rhomboédriques. Voici l'analyse de ces cristaux :

I. $o^{gr},348$ de matière ont donné $o^{gr},602$ d'acide carbonique et $o^{gr},275$ d'eau.

Ce qui donne :

	I.	Calcul pour $(C^5H^{10}O)^4PH^4I$.
Carbone	47,17	47,45
Hydrogène	8,77	8,69
Iode	»	25,09
Phosphore	»	6,12
Oxygène	»	12,64
		99,99

Ce corps est donc bien l'iodure de tétrahydroxamylidenphosphonium.

Propriétés de ce composé. — Ce corps très pur se conserve assez bien. Il jaunit pourtant un peu. Chauffé à 75°,

il redevient blanc en perdant 0,6 pour 100 de son poids. Il est insoluble dans l'eau et dans le chloroforme, soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide nitrique concentré en sépare à froid de l'iode et l'oxyde très vivement à chaud.

Ce corps fond à 119° et donne un liquide transparent, un peu jaune, qui se concrète par le refroidissement en formant une substance vitreuse jaune. Chauffé plus fort, il se décompose en deux produits : un liquide incolore qui monte à la surface, c'est de l'aldéhyde valérique, et un liquide sirupeux, coloré en rouge, qui paraît retenir tout l'iode et tout l'hydrogène phosphoré.

Chauffé dans un tube à essais, il commence par fondre, puis donne des fumées blanches qui brûlent avec une flamme éclairante et l'on perçoit l'odeur de l'aldéhyde valérique, pas du tout celle de l'hydrogène phosphoré; si l'on continue à chauffer, le liquide se colore fortement, entre en ébullition et finalement il ne reste presque rien au fond du tube.

Ce corps, chauffé à l'ébullition avec une solution aqueuse de potasse, dégage de l'hydrogène phosphoré mêlé d'hydrogène. En effet, le gaz qui prend ainsi naissance, recueilli dans une éprouvette, brûle en laissant sur les parois un dépôt de phosphore rouge. Il n'est pas entièrement absorbé par le sulfate de cuivre et le résidu brûle avec une flamme pâle. En même temps l'aldéhyde valérique mise en liberté se réunit à la surface et est résinifiée par la potasse. La solution alcaline neutralisée par l'acide sulfurique précipite abondamment par le mélange magnésien. Il s'est formé d'abord de l'hypophosphite qui, par l'action d'un excès de potasse, s'est transformé en phosphate.

Lorsqu'on traite le même corps par une solution froide de potasse et qu'on agite avec de l'éther, on réussit, comme avec les composés semblables, à lui enlever l'iode et à le remplacer par de l'oxhydryle. Voici comment il convient d'opérer.

Préparation de l'hydrate de trihydroxamylidenphosphonium. — La matière blanche (A), lavée à l'éther et comprimée entre des feuilles de papier, est mise dans un ballon. On verse dessus une solution de potasse contenant la quantité d'alcali suffisante pour s'emparer de tout l'iode, et l'on ajoute de l'éther. En agitant un peu, la matière blanche se dissout très vite. On décante l'éther et l'on renouvelle le traitement deux à trois fois. L'éther distillé laisse un liquide incolore, sirupeux, sentant l'hydrogène phosphoré qui par le refroidissement devient très épais. Cette substance, de consistance molle, a été analysée après être restée plusieurs jours dans le vide sur l'acide sulfurique.

I. $0^{gr},154$ de matière ont fourni $0^{gr},334$ d'acide carbonique et $0^{gr},1555$ d'eau.

II. $0^{gr},198$ de matière ont fourni $0^{gr},428$ d'acide carbonique et $0^{gr},209$ d'eau.

III. $1^{gr},109$ de matière, oxydés par le procédé d'Hofmann, ont fourni $0^{gr},410$ de pyrophosphate de magnésium.

Ce qui donne en centièmes :

				Calcul	
				pour	pour
	I.	II.	III.	$(C^5H^{10}O)^3PH^3$.	$(C^5H^{10}O)^3PH^4OH$.
Carbone...	59,14	58,94	»	61,64	58,06
Hydrogène.	11,21	11,71	»	11,30	11,29
Phosphore..	»	»	10,2	10,61	10,00
Oxygène...	»	»	»	16,43	20,64
				99,98	99,99

Ces nombres sont compris entre ceux des deux formules : $(C^5H^{10}O)^3PH^3$ et $(C^5H^{10}O)^3PH^4OH$.

J'ai repris cette substance de consistance molle par une petite quantité d'une solution de potasse et j'ai agité avec de l'éther. La solution éthérée, abandonnée sous une cloche avec de l'acide sulfurique à l'évaporation, a laissé une matière cristalline baignée dans un liquide épais. J'ai com-

primé cette matière entre des feuilles de papier à filtre, je l'ai lavée avec un peu d'éther et redissoute dans ce véhicule. La solution éthérée a laissé de nouveau une matière cristalline blanche. Ces cristaux examinés au microscope avaient la forme de longs prismes.

Ils ont été analysés :

I. $0^{gr},2895$ de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné $0^{gr},1065$ de pyrophosphate de magnésium.

II. $0^{gr},195$ de matière, traités de même, ont donné $0^{gr},073$ de pyrophosphate de magnésium.

III. $0^{gr},3515$ de matière ont fourni $0^{gr},743$ d'acide carbonique et $0^{gr},350$ d'eau.

IV. $0^{gr},2980$ de matière ont fourni $0^{gr},6300$ d'acide carbonique et $0^{gr},298$ d'eau.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.	Calcul pour $(C^5H^{10}O)^3PH^4OH$.
Carbone...	»	»	57,64	57,65	58,06
Hydrogène.	»	»	11,10	11,10	11,29
Phosphore.	10,17	10,35	»	»	10,00
Oxygène...	»	»	»	»	20,64
					99,99

Ces nombres se rapportent à la formule

$$(C^5H^{10}O)^3PH^4OH.$$

C'est donc l'hydrate de trihydroxamylidenphosphonium.

Propriétés de ce composé. — Ce corps est nettement cristallisé en prismes durs et blancs qui se conservent très bien. Il fond à 125°-126° et l'on peut élever la température jusqu'à 160°, sans que le liquide manifeste trace de décomposition. Chauffé dans un tube d'essais, il fond, jaunit et donne des vapeurs blanches qui brûlent avec une flamme

verte et laisse finalement un très faible résidu charbonneux.

Ce corps est insoluble dans l'eau et plus léger. L'acide nitrique ne l'oxyde pas à froid. Les cristaux se ramassent à la surface de l'acide et se convertissent, au bout d'une heure environ, en un liquide huileux très réfringent. Le nitrate d'argent ne le colore pas à froid. Avec l'addition d'un peu d'ammoniaque et d'une goutte de soude on obtient, en chauffant très légèrement, un miroir métallique. Une solution de soude ne l'altère pas à froid, mais à chaud elle le dissout en dégageant un gaz. J'ai eu à ma disposition une trop petite quantité de ce corps pour étudier complètement cette réaction.

VII. — Combinaison de l'œnanthol avec l'iodure de phosphonium.

L'œnanthol que j'ai employé avait passé à la distillation entre 153° et 155°. Les auteurs assignent à ce liquide comme point d'ébullition la température de 154°.

Préparation de la combinaison de l'œnanthol avec l'iodure de phosphonium. — On verse dans un petit flacon à large goulot 17^{gr} d'œnanthol. Le flacon est placé dans la glace et l'on y introduit 6^{gr} d'iodure de phosphonium bien pulvérisés. L'œnanthol se transforme rapidement, si l'on a soin d'agiter, en une substance molle, tandis que l'iodure de phosphonium se dissout. Vers la fin le liquide s'échauffe un peu. Quand la réaction paraît achevée, on ajoute de l'éther. La substance blanche ne se dissout pas. Elle est jetée sur un filtre, lavée avec un peu d'éther et finalement comprimée entre des feuilles de papier à filtre.

Cette substance est très altérable et jaunit par places du jour au lendemain pendant qu'on la comprime. Elle est reprise par le chloroforme bouillant qui, en se refroidissant, l'abandonne à l'état cristallisé.

On obtient ainsi une matière très blanche, douce au toucher, à l'aspect brillant et nacré qui, examinée au microscope, se présente sous la forme de lamelles minces.

Analyse de cette matière. — Elle est très altérable et jaunit rapidement. Il a fallu me contenter pour les analyses suivantes de la comprimer avec soin entre des feuilles de papier à filtre jusqu'à ce qu'elle ne mouillât plus le papier :

I. $0^{gr},2525$ de matière ont fourni $0^{gr},4955$ d'acide carbonique et $0^{gr},2275$ d'eau.

II. $0^{gr},174$ de matière ont fourni $0^{gr},341$ d'acide carbonique et $0^{gr},160$ d'eau.

III. $0^{gr},2825$ de matière ont fourni $0^{gr},5545$ d'acide carbonique et $0^{gr},254$ d'eau.

IV. $0^{gr},4195$ de matière, calcinés avec de la chaux pure, ont donné $0^{gr},1625$ d'iodure d'argent.

V. $0^{gr},273$ de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné $0^{gr},053$ de pyrophosphate de magnésium.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

					Calcul	
					pour	pour
I.	II.	III.	IV.	V.	$(C^7H^{14}O)^4PH^4I$.	$(C^7H^{14}O)^3PH^4I$.
.. 53,51	53,44	53,45	»	»	54,36	50,00
.. 10,00	10,21	9,98	»	»	9,70	9,12
). »	»	»	»	5,37	5,01	6,15
.. »	»	»	20,93	»	20,55	25,19
. »	»	»	»	»	10,35	9,52
					99,97	99,98

Ces nombres sont compris entre ceux exigés par les deux formules $(C^7H^{14}O)^4PH^4I$ et $(C^7H^{14}O)^3PH^4I$.

C'est un mélange composé en majeure partie du premier de ces corps mêlé avec une faible quantité du second. En effet, j'ai lavé ce composé à trois reprises avec de l'éther, puis je l'ai comprimé avec soin entre des

feuilles de papier à filtre et analysé de nouveau. J'ai obtenu ainsi :

I. $0^{gr},2245$ de matière ont fourni $0^{gr},447$ d'acide carbonique et $0^{gr},205$ d'eau.

II. $0^{gr},2955$ de matière ont fourni $0^{gr},587$ d'acide carbonique et $0^{gr},260$ d'eau.

III. $0^{gr},323$ de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont fourni $0^{gr},060$ de pyrophosphate de magnésium.

IV. $0^{gr},311$ de matière, traités de même, ont fourni $0^{gr},058$ de pyrophosphate de magnésium.

V. $0^{gr},232$ de matière, traités de même, ont donné $0^{gr},086$ d'iodure d'argent.

Ces résultats, traduits en centièmes, deviennent :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calcul pour $(C^7H^{14}O)^4PH^4I$.
C....	54,29	54,17	»	»	»	54,36
H...	10,14	9,77	»	»	»	9,70
Ph...	»	»	5,13	5,15	»	5,01
I....	»	»	»	»	20,03	20,55
O...	»	»	»	»	»	10,35
						99,97

Ces nombres concordent bien avec ceux de la formule $(C^7H^{14}O)^4PH^4I$.

Ce corps est donc l'iodure de tétrahydroxœnanthylidenphosphonium.

L'éther qui a servi à laver ce corps est coloré. Abandonné à l'évaporation spontanée, il se colore de plus en plus et laisse, comme résidu, une petite quantité d'une substance cristalline brune trop altérée pour être soumise à l'analyse. C'est probablement cette substance qui rend si altérable la matière cristalline obtenue par cristallisation dans le chloroforme bouillant.

Propriétés de l'iodure de tétrahydroxœnanthyliden-

phosphonium. — Le corps ainsi purifié par des lavages à l'éther se conserve bien. Il est très blanc, doux au toucher et, examiné au microscope, il se présente sous l'aspect de lamelles minces.

Il fond à 120°-122° en donnant un liquide un peu jaune. Chauffé dans un tube à essais, il fond en émettant des vapeurs blanches combustibles. Le liquide de fusion ainsi obtenu se colore beaucoup et finit par se volatiliser en laissant un faible résidu charbonneux. Il ne se dégage pas d'hydrogène phosphoré.

Ce corps est insoluble dans l'eau et plus léger qu'elle. Chauffé avec ce liquide il dégage un peu d'hydrogène phosphoré et se rassemble à la surface sous forme de gouttelettes huileuses. Il est peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool, insoluble dans le chloroforme froid et soluble dans ce liquide à l'ébullition.

Traité par une solution de potasse, en présence de l'éther, il perd, comme les précédents, son iode. La solution éthérée, distillée, laisse un liquide un peu jaune et sirupeux qui, au bout de quelque temps, se remplit d'une matière cristalline. Cette matière, séparée, par compression entre des feuilles de papier à filtre, du liquide qui la baigne et lavée avec un peu d'éther, est légèrement jaune et présente une consistance molle. Le produit de son oxydation par l'acide nitrique renferme de l'acide phosphorique.

Cette matière n'a pas été analysée.

VIII. — Combinaison du chloral avec l'iodure de phosphonium.

Le chloral anhydre que j'ai employé distille de 94° à 97°.

Préparation de cette combinaison. — On introduit dans un flacon à large goulot, placé dans un mélange de

glace et de sel, 12gr de chloral anhydre et 8gr d'iodure de phosphonium pulvérisés. Le chloral se colore de suite en rose. En agitant avec une baguette, l'iodure se dissout et il se forme une masse butyreuse blanche un peu rosée. On ajoute alors de l'éther qui dissout cette matière butyreuse en se colorant en rouge et il reste au fond des cristaux d'iodure de phosphonium. De ces cristaux partent des bulles gazeuses dont la majeure partie est absorbée par la solution éthérée. En agitant de temps à autre, le dégagement gazeux continue et l'iodure finit par disparaître entièrement au bout de vingt-quatre heures. Alors la solution éthérée est versée dans une capsule. Elle émet des vapeurs qui sont comme le gaz dégagé précédemment de l'acide iodhydrique. Cette capsule est placée sous une grande cloche, à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique. Au bout de vingt-quatre heures, en soulevant la cloche, il s'en échappe d'abondantes vapeurs d'acide iodhydrique et l'on trouve le contenu de la capsule pris en une masse cristalline. Cette substance est jetée sur un filtre pour laisser écouler un peu de liquide, lavée avec de l'éther et comprimée entre des feuilles de papier à filtre. Les cristaux ainsi obtenus ont été laissés vingt-quatre heures dans le vide et analysés.

I. 0gr,703 de matière ont fourni 0gr,377 d'acide carbonique et 0gr,1125 d'eau.

II. 0gr,416 de matière ont fourni 0gr,222 d'acide carbonique et 0gr,0725 d'eau.

III. 0gr,4435 de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné 0gr,151 de pyrophosphate de magnésium.

IV. 0gr,347 de matière, traités de même, ont donné 0gr,1185 de pyrophosphate de magnésium.

V. 0gr,3725 de matière, traités de même, ont donné 0gr,1275 de pyrophosphate de magnésium.

VI. 0gr,3910 de matière, calcinés avec de la chaux pure, ont fourni 1gr,007 de chlorure d'argent fondu.

VII. $0^{gr},2885$ de matière, oxydés par le procédé Carius, ont donné $0^{gr},742$ de chlorure d'argent fondu.

VIII. $0^{gr},600$ de matière, calcinés avec de la chaux pure, ont donné $1^{gr},538$ de chlorure d'argent fondu.

Ces résultats, traduits en centièmes, deviennent :

									Calcul	
	I.	II.	III.	IV.	V	VI.	VII.	VIII.	pour $(CCl^3COH)^2PH^3$.	pour $(CCl^3COH)^2PH^3+H^2O$.
C...	14,62	14,55	»	»	»	»	»	»	14,59	13,83
H...	1,77	1,93	»	»	»	»	»	»	1,52	2,01
Ph..	»	»	9,42	9,45	9,47	»	»	»	9,42	8,93
Cl..	»	»	»	»	»	63,71	63,69	63,40	64,74	61,38
O...	»	»	»	»	»	»	»	»	9,72	13,83
									99,99	99,98

J'ai cru d'abord que le corps analysé était souillé par une petite quantité du composé $(CCl^3COH)^2PH^3+H^2O$, ce qui aurait expliqué la perte de 1 pour 100 éprouvée par le chlore et j'ai essayé de le purifier en le faisant recristalliser dans une quantité d'éther insuffisante pour tout dissoudre. J'ai dosé le chlore dans la matière cristallisée ainsi obtenue, bien comprimée et desséchée dans le vide. Les résultats se trouvent indiqués aux nos VII et VIII. On voit qu'ils ne diffèrent pas de celui qu'on a obtenu avec la matière primitive.

Je pense donc qu'il faut assigner à ce corps la formule $(CCl^3COH)^2PH^3$ et le considérer comme de la dihydroxychloralphosphine. Pour légitimer cette conclusion, il me suffit de démontrer que le chloral lui-même perd de l'acide chlorhydrique et qu'il est presque impossible de conserver ce corps pendant quelque temps à l'état de pureté.

M. Dumas (1), dans son Mémoire classique sur le chloral, a analysé du chloral purgé une seule fois par l'acide sulfu-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVI, p. 130.

rique chaud, par l'ébullition et la distillation sur la chaux. L'illustre chimiste fait remarquer qu'il a apporté le plus grand soin à cette analyse, et l'on comprend la valeur de ces mots dans la bouche du grand maître.

Voici cette analyse :

I. $0^{gr},696$ ont donné $0^{gr},426$ d'acide carbonique et $0^{gr},051$ d'eau.

II. $0^{gr},690$ du même, décomposés par la chaux vive, ont produit $1^{gr},975$ de chlorure d'argent.

D'où l'on tire les résultats suivants :

		Calcul pour CCl^3COH.
Carbone	16,9	16,6
Hydrogène	0,8	0,7
Chlore	70,7	71,9
Oxygène	11,6	10,8
		100,0

Le chlore est faible de 1,2 pour 100.

M. Dumas traite une seconde fois le chloral par l'acide sulfurique, l'ébullition et la baryte, et a soin de diviser la matière provenant de la dernière rectification sur la baryte en trois époques : il met de côté le premier quart, recueille ensuite la moitié du produit. C'est ce produit moyen qu'il soumet à l'analyse.

Voici les résultats de son analyse :

I. $0^{gr},506$ donnent $0^{gr},036$ d'eau et $0^{gr},304$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},631$ donnent $0^{gr},045$ d'eau et $0^{gr},379$ d'acide carbonique.

III. $0^{gr},437$ ont donné $1^{gr},266$ de chlorure d'argent fondu.

Il obtient ainsi :

			Calcul pour CCl^3COH.
Carbone.....	16,62	16,61	16,6
Hydrogène.....	0,78	0,79	0,7
Chlore.....	»	71,60	71,9
Oxygène.....	»	11,00	10,8
			100,0

La concordance du carbone et de l'hydrogène avec les nombres théoriques est parfaite, mais le chlore diffère encore de 0,3 en moins. Cette différence sans doute est de la grandeur des erreurs d'analyse; mais, étant donnée l'habileté bien connue de l'auteur et la précision si grande du dosage du charbon et de l'hydrogène, il est permis d'y voir encore une petite perte de chlore.

Je trouve de nouveaux arguments dans le Mémoire de Liebig sur le même sujet (1). Voici les analyses sur lesquelles l'illustre chimiste s'appuie pour arriver à la formule du chloral :

				Calcul pour CCl^3COH.
Carbone.....	20,009	16,654	17,636	16,6
Chlore.....	69,863	71,269	69,569	71,9
Oxygène.....	10,128	12,050	12,795	»

Le deuxième dosage de chlore diffère de 0,7 du troisième : c'est beaucoup pour un chimiste aussi habile que Liebig; mais ce qui frappe le plus, c'est la différence de ces résultats avec ceux de M. Dumas. Le premier et le troisième dosage de chlore diffèrent de plus de 2 pour 100 du nombre théorique, et le second, qui est le meilleur, diffère encore de 0,7 pour 100.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLIX, p. 171.

Ces divergences prouvent évidemment combien il est difficile d'obtenir du chloral chimiquement pur.

Enfin, ces dernières années, MM. Engel et Moitessier se sont beaucoup occupés du chloral anhydre et de l'hydrate de chloral. Ils ont constaté que du chloral, purifié avec le plus grand soin et recueilli finalement au milieu d'une distillation, dégageait au bout de quelques heures de l'acide chlorhydrique, à toutes les températures (1), dans le vide.

En fait, j'ai constaté directement que le chloral que j'ai employé, dissous dans l'eau, est à réaction acide et précipite le nitrate d'argent. Le chloral absolument pur ne le précipite pas.

J'ai voulu m'assurer si, en reprenant par l'éther en quantité insuffisante ce composé, la portion non dissoute aurait la même composition que la portion dissoute et recristallisée. J'ai fait deux dosages de phosphore.

I. $0^{gr},2795$ de matière (portion non dissoute par l'éther), oxydés par le procédé de Carius, ont donné $0^{gr},0935$ de pyrophosphate de magnésium.

II. $0^{gr},317$ de matière cristallisée dans l'éther, traités de même, ont donné $0^{gr},107$ de pyrophosphate de magnésium.

Ces résultats donnent :

	I	II
Phosphore.....	9,25	9,33

C'est donc bien le même composé.

Propriétés de la dihydroxychloralphosphine. — Ce corps cristallise en petits prismes durs et très blancs qui se conservent bien. Il fond vers 143° en se décomposant et possède une odeur particulière désagréable. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. La solution alcoolique

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 97.

additionnée de bichlorure de platine et d'acide chlorhydrique ne fournit pas de précipité. Si l'on ajoute de l'éther à ce mélange, il ne s'en produit pas davantage. Ce corps est un peu soluble dans l'eau et ce liquide ne paraît pas l'altérer à l'ébullition. La solution aqueuse précipite en noir le nitrate d'argent sans formation de miroir métallique, même avec addition au mélange d'un peu d'ammoniaque et d'une goutte de soude.

Chauffé brusquement dans un tube à essais, il fond en émettant des vapeurs blanches, puis dégage de l'hydrogène phosphoré qui s'enflamme spontanément dans l'intérieur du tube. La majeure partie de la substance se volatilise et il reste au fond un léger résidu charbonneux.

J'ai déterminé la perte de poids qu'éprouve ce composé quand on le chauffe à l'étuve à 100°.

$1^{gr},941$ de matière, chauffés trois heures à l'étuve, pesaient après $1^{gr},134$, ce qui représentait une perte de $41^{gr},57$ pour 100. Après trois heures de plus, on a trouvé $1^{gr},100$. Il avait donc perdu $43^{gr},32$ pour 100 de son poids.

J'ai dosé le phosphore et le chlore dans cette substance ainsi chauffée :

I. $0^{gr},3040$ de matière, traités par le procédé de Carius, ont donné $0^{gr},1325$ de pyrophosphate de magnésium.

II. $0^{gr},2915$ de matière, traités de même, ont donné $0^{gr},595$ de chlorure d'argent fondu.

III. $0^{gr},2745$ de matière, traités de même, ont donné $0^{gr},560$ de chlorure d'argent fondu.

Ces résultats donnent en centièmes :

	I.	II.	III.
Phosphore	12,06	»	»
Chlore.....	»	50,49	50,47

ce qui indique que le corps chauffé perd du chlore et

s'enrichit par suite en phosphore ; mais il perd en même temps du chloral, comme on le verra plus loin, par l'analyse du produit volatilisé.

J'ai chauffé quelques grammes de cette matière au bain d'huile dans une petite cornue munie d'un thermomètre et communiquant avec un récipient refroidi.

Ce corps a commencé déjà à se sublimer vers 100° et de petits prismes se sont déposés dans le col de la cornue. La quantité de ces cristaux a beaucoup augmenté quand la température fut arrivée à 120°. Enfin, à 140° environ, le corps a commencé à fondre en se décomposant et émettant des vapeurs blanches acides qui présentaient la même odeur que le corps lui-même.

J'ai dissous dans un peu d'éther la matière cristalline qui s'était déposée sur les parois du col de la cornue. Elle a recristallisé par l'évaporation du dissolvant. La petite quantité de matière ainsi obtenue a été employée pour faire un dosage de phosphore, après avoir été au préalable comprimée avec soin entre des feuilles de papier à filtre et laissée vingt-quatre heures dans le vide.

$0^{gr},168$ de matière, oxydés par le procédé Carius, ont donné $0^{gr},0365$ de pyrophosphate de magnésium, ce qui fait 6 pour 100 de phosphore. Ce nombre concorde avec les résultats trouvés pour la matière chauffée à 100° et se rapproche de celui qu'exige la formule $(CCl^3COH)^3PH^3$ qui donne 6,5 pour 100 de phosphore.

J'ai examiné avec soin l'action de la soude sur la dihydroxychloralphosphine. J'ai versé une solution concentrée de soude sur une certaine quantité de cette substance. Elle s'est dissoute avec production de chaleur et dégagement d'un gaz qui était de l'hydrogène. Je n'ai pas pu constater la présence de l'hydrogène phosphoré dans le gaz dégagé. En même temps la liqueur s'est colorée en rouge et il ne s'est pas produit de chloroforme. La liqueur alcaline ainsi obtenue précipitait abondamment en

blanc par le nitrate d'argent et l'acide nitrique. Neutralisée par l'acide chlorhydrique, elle réduisait en blanc le bichlorure de mercure et elle se colorait en beau bleu par le molybdate d'ammoniaque additionné d'acide chlorhydrique.

J'ai acidulé la majeure partie de cette liqueur par l'acide sulfurique et l'ai distillée. Le liquide distillé était acide et réduisait en noir à chaud le nitrate d'argent. En additionnant ce mélange d'un peu d'ammoniaque et d'une goutte de soude, j'ai obtenu un léger miroir métallique. Ce liquide distillé renfermait un peu d'acide chlorhydrique ; chauffé avec de l'hydrate de plomb et filtré bouillant, il a laissé déposer, après concentration, quelques cristaux de formiate de plomb mêlés à un peu de chlorure de plomb.

J'ai examiné aussi le résidu qui restait après la distillation au bain d'huile de la liqueur alcaline acidulée par l'acide sulfurique. Le sulfate de cuivre y déterminait à chaud un précipité marron, soluble dans l'acide chlorhydrique. Le molybdate d'ammoniaque acidulé par ce même acide le colorait en beau bleu. Le mélange magnésien n'y produisait aucun précipité.

Je me suis assuré que ni l'aldéhyde ordinaire, ni le chloral en solution aqueuse ne se coloraient pas du tout par le molybdate d'ammoniaque et l'acide chlorhydrique.

La dihydroxychloralphosphine est donc décomposée par la soude en acide chlorhydrique, acide formique, acide hypophosphoreux et hydrogène. Je donnerai, dans le second Chapitre, l'équation qui représente cette décomposition.

De plus, l'hydrogène naissant paraît transformer un peu de chloral en aldéhyde, puisque le liquide distillé donne un léger miroir métallique avec le nitrate d'argent additionné d'un peu d'ammoniaque et d'une goutte de soude. Cette action secondaire n'a rien qui doive surprendre,

puisque M. Personne a montré que l'hydrogène naissant enlève le chlore au chloral et régénère l'aldéhyde.

IX. — Combinaison du butylchloral avec l'iodure de phosphonium.

Préparation de cette combinaison. — Le butylchloral que j'ai employé bout à 153°-154°.

Pour préparer ce corps, on suit la marche déjà indiquée à propos du chloral : 16gr de butylchloral placés dans un flacon à large goulot et bien refroidis sont mis en contact avec 8gr d'iodure de phosphonium pulvérisés. Le liquide se colore en rose. On a soin de tenir le flacon fermé et d'agiter de temps en temps avec une baguette qu'on essuie chaque fois avec soin pour éviter la formation, à l'air, de l'hydrate de butylchloral. Au bout de trois heures environ on ajoute de l'éther qui se colore. Il reste au fond beaucoup d'iodure non dissous. De chaque cristal partent des bulles de gaz qui se dissolvent dans l'éther. Au bout de vingt-quatre heures tout l'iodure de phosphonium est entré en dissolution On verse alors la solution éthérée dans une capsule et on la place sous une grande cloche, à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique. Pendant cette opération le liquide fume à l'air. Le lendemain on trouve dans la capsule une abondante cristallisation, et, en soulevant la cloche, il s'en échappe des fumées blanches d'acide iodhydrique.

La matière cristallisée est jetée sur un filtre, lavée avec un peu d'éther et comprimée entre des feuilles de papier à filtre. Je l'ai analysée après l'avoir desséchée dans le vide :

I. 0gr,2245 de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné 0gr,5015 de chlorure d'argent fondu.

II. 0gr,4315 de matière ont donné 0gr,3895 d'acide carbonique et 0gr,1470 d'eau.

III. $0^{gr},2425$ de matière, oxydés par le procédé de Carius, ont donné $0^{gr},5445$ de chlorure d'argent fondu.

IV. $0^{gr},243$ de matière, traités de même, ont donné $0^{gr},0695$ de pyrophosphate de magnésium.

V. $0^{gr},3105$ de matière, traités de même, ont donné $0^{gr},092$ de pyrophosphate de magnésium.

VI. $0^{gr},285$ de matière ont donné $0^{gr},257$ d'acide carbonique et $0^{gr},1010$ d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Calcul pour $(C^4Cl^3H^5O)^2PH^3$.
....	»	24,61	»	»	»	24,59	24,93
....	»	3,78	»	»	»	3,92	3,37
....	55,26	»	55,55	»	»	»	55,32
H...	»	»	»	7,91	8,19	»	8,05
...	»	»	»	»	»	»	8,31
							99,98

Ces nombres concordent avec ceux exigés par la formule $(C^4Cl^3H^5O)^2PH^3$.

Ce corps est donc la dihydroxybutylchloralphosphine.

Propriétés de la dihydroxybutylchloralphosphine. — Ce corps cristallise en prismes blancs et durs qui se conservent bien. Il fond à 96° sans décomposition apparente, et le liquide provenant de la fusion ne paraît pas encore s'altérer à la température de 105°. Ce corps est soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, et insoluble dans l'eau froide et bouillante qui ne paraît pas l'altérer. Pourtant l'eau, qui a été chauffée à l'ébullition avec ce corps précipite en noir par le nitrate d'argent.

Chauffé dans un tube à essais, il dégage de l'hydrogène phosphoré qui prend feu dans l'intérieur du tube, puis quelques gouttes d'un liquide incolore se condensent sur les parois, et finalement il reste un peu de charbon.

Ce composé n'est pas oxydé par l'acide nitrique à froid,

mais est attaqué vivement à chaud. Une solution concentrée de soude le dissout en chauffant, et il se dégage de l'hydrogène. Il distille en même temps une petite quantité d'un liquide incolore, insoluble dans l'eau et plus lourd, doué d'une odeur piquante, qui est du propylène dichloré. On sait, en effet, que ce corps prend naissance quand on traite le butylchloral par une solution de soude.

J'ai examiné la solution alcaline résultant de l'action de la soude sur la dihydrobutylchloralphosphine. Cette solution est colorée en rouge. Acidulée par l'acide chlorhydrique et suffisamment étendue d'eau pour faire disparaître sa coloration, elle devient d'un beau bleu avec le molybdate d'ammonium. Elle donne un précipité blanc avec le nitrate d'argent et l'acide nitrique. Elle ne se trouble pas par l'addition du mélange magnésien. Cette liqueur a été acidulée par l'acide sulfurique, puis distillée. Le liquide distillé réduisait en blanc à chaud le bichlorure de mercure, et en noir le nitrate d'argent additionné d'ammoniaque.

La dihydroxybutylchloralphosphine est donc décomposée par la soude en acides formique, chlorhydrique et hypophosphoreux, propylène dichloré et hydrogène. Je donnerai dans le second Chapitre l'équation qui exprime cette décomposition.

X. — Combinaison de l'aldéhyde benzoïque avec l'iodure de phosphonium.

Je me suis borné à constater que les aldéhydes de la série aromatique pouvaient aussi entrer en combinaison avec l'iodure de phosphonium. Ces combinaisons n'étant pas cristallisables ni volatiles, je n'ai pas cru devoir les analyser; elles s'obtiennent d'ailleurs de la même façon que les précédentes.

Préparation de la combinaison de l'aldéhyde ben-

zoïque avec l'iodure de phosphonium. — On verse dans un flacon que l'on entoure de glace 21^{gr} d'aldéhyde benzoïque, et l'on y introduit 16^{gr} d'iodure de phosphonium pulvérisés. Ce dernier se dissout sans élévation de température, en ayant soin d'agiter, et l'aldéhyde se transforme en une masse de consistance butyreuse. On ajoute alors de l'éther qui dissout le tout et l'on obtient ainsi une dissolution légèrement colorée en jaune. Cette solution éthérée, abandonnée sous une cloche sur de l'acide sulfurique, laisse pour résidu un liquide sirupeux également coloré en jaune.

Ce liquide possède l'odeur de l'aldéhyde benzoïque. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Au bout d'un mois environ, il acquiert la consistance du miel. Si on l'examine alors au microscope, on y distingue quelques longs prismes empâtés dans un liquide jaune.

Il est facile de lui enlever l'iode en le traitant par une solution aqueuse de potasse et l'agitant à plusieurs reprises avec de l'éther. Ce dernier, chassé par la distillation, laisse un liquide sirupeux un peu coloré en jaune qui, laissé sous une cloche avec de l'acide sulfurique, devient très épais au bout d'un certain temps, mais ne présente pas trace de cristallisation.

XI. — Combinaison de l'aldéhyde salicylique avec l'iodure de phosphonium.

Quand on introduit l'iodure de phosphonium dans de l'aldéhyde salicylique, la réaction est très vive, le liquide entre en ébullition et noircit. Il faut donc refroidir.

Préparation de la combinaion de l'aldéhyde salicylique avec l'iodure de phosphonium. — On place 12^{gr} d'aldéhyde salicylique dans un mélange de glace et de sel et l'on y ajoute peu à peu 4^{gr} d'iodure de phosphonium

pulvérisés. Le liquide ne s'échauffe pas. Par l'agitation, le tout se transforme en une masse butyreuse blanche teintée de jaune. On ajoute alors de l'éther et tout se dissout. Cette solution, placée sous une cloche sur l'acide sulfurique, abandonne un liquide huileux très coloré en brun foncé.

Ce liquide est un peu soluble dans le chloroforme bouillant qui l'abandonne par l'évaporation spontanée dans le même état. Ce corps n'ayant pu être obtenu à l'état cristallisé, je ne l'ai pas examiné davantage.

XII. — Combinaison de l'acétone avec l'iodure de phosphonium.

Les acétones possédant un grand nombre de propriétés des aldéhydes, il y avait lieu d'essayer l'action de l'iodure de phosphonium sur ces corps. J'ai fait quelques essais avec l'acétone ordinaire.

Si l'on fait agir à la température ordinaire de l'iodure de phosphonium sur l'acétone, ce liquide se colore, s'échauffe beaucoup, entre en ébullition et il se dégage de l'hydrogène phosphoré. Il est donc nécessaire de refroidir.

Préparation de la combinaison de l'iodure de phosphonium avec l'acétone. — On verse dans un flacon à large goulot 23^{gr} d'acétone et on le place dans un mélange de glace et de sel, puis on y ajoute 16^{gr} d'iodure de phosphonium pulvérisés. Il ne se dégage pas d'hydrogène phosphoré. La liqueur se colore un peu en jaune. En agitant, tout l'iodure se dissout au bout de quelques heures. On obtient ainsi un liquide qui n'est pas sirupeux et est un peu coloré en jaune. Ce liquide est insoluble dans l'éther et en dissout un peu. On le lave deux à trois fois avec de l'éther et on le verse dans une capsule pour laisser évaporer l'éther qu'il a dissous.

On obtient ainsi un liquide mobile, à peine coloré. 18^{gr}

d'iodure de phosphonium et 24^{gr} d'acétone ont donné, après lavage à l'éther, 57^{gr} de composé y compris l'éther qu'il dissout.

Propriétés de ce composé. — Il se présente sous l'apparence d'un liquide huileux à peine coloré. Ce liquide est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et est insoluble dans l'éther et le sulfure de carbone. Il est plus lourd que ce dernier liquide. L'éther et le sulfure de carbone le séparent de sa solution alcoolique.

Chauffé dans un tube à essais, il se décompose, émet d'abord des vapeurs d'acide iodhydrique, puis de l'hydrogène phosphoré qui s'enflamme, et il reste un liquide très coloré en rouge qui se prend par le refroidissement en une masse vitreuse rouge. Si l'on chauffe plus fort, la matière se charbonne. Ce liquide n'est donc pas volatil.

Ce liquide se colore et émet des vapeurs blanches d'acide iodhydrique quand on le place dans le vide. En ouvrant la cloche, on la trouve remplie de vapeurs acides fumant à l'air.

La solution aqueuse de ce composé présente une réaction acide. Elle fait effervescence avec le carbonate de sodium et dégage de l'acide carbonique en même temps qu'on perçoit l'odeur de l'hydrogène phosphoré.

L'acide nitrique sépare de l'iode de cette solution aqueuse. L'acétate neutre de plomb la précipite en jaune. Le nitrate d'argent la précipite aussi en jaune pâle, mais au bout de quelques minutes la liqueur surnageante et le précipité noircissent. En un mot, ce composé se conduit, à l'égard de ces réactifs, comme s'il renfermait de l'acide iodhydrique.

J'ai fait l'analyse de ce composé, après l'avoir lavé plusieurs fois à l'éther et placé trois jours sous une cloche avec de l'acide sulfurique, pour le débarrasser de l'éther qu'il dissout.

I. 0^{gr},3300 de matière ont fourni 0^{gr},324 d'acide carbonique et 0^{gr},207 d'eau.

II. $0^{gr},996$ de matière, dissous dans l'eau et précipités par le nitrate d'argent, ont donné $0^{gr},725$ d'iodure d'argent fondu.

III. $1^{gr},141$ de matière, calcinés avec de la chaux pure, ont donné $0^{gr},829$ d'iodure d'argent fondu.

IV. $0^{gr},4455$ de matière, dissous dans l'eau et précipités par le nitrate d'argent, ont donné $0^{gr},3175$ d'iodure d'argent fondu.

V. $0^{gr},4860$ de matière, traités par le procédé de Carius, ont donné $0^{gr},1655$ de pyrophosphate de magnésium.

VI. $0^{gr},427$ de matière ont donné $0^{gr},433$ d'acide carbonique et $0^{gr},2635$ d'eau.

Les dosages I et II ont été faits sur une substance que j'ai essayé de purifier en la dissolvant dans l'alcool et la précipitant par l'éther. Le liquide très fluide a été mis dans le vide quatre heures, jusqu'à ce qu'il commençât à se colorer.

Les dosages III, IV et V ont été faits sur un échantillon, deux fois redissous dans l'alcool et deux fois précipité par l'éther.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

							Calcul	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	pour $(CH^3COCH^3)^2PH^4I$.	pour $(CH^3COCH^3)^3PH$
C....	26,77	»	»	»	»	27,65	25,90	32,14
H....	6,09	»	»	»	»	6,85	5,75	6,54
I....	»	40,55	39,20	38,55	»	»	45,68	37,79
PH...	»	»	»	»	9,42	»	11,15	9,22
O....	»	»	»	»	»	»	11,51	14,31
							99,99	100,00

Remarquons que les quantités d'iode et de phosphore s'y trouvent exactement dans les mêmes proportions que dans l'iodure de phosphonium : la proportion $\frac{127}{31} = \frac{x}{9,42}$ donne 38,59 d'iode.

Ces nombres sont compris entre ceux qu'exigent les deux formules $(CH^3COCH^3)^2PH^4I$ et $(CH^3COCH^3)^3PH^4I$.

Le liquide analysé est donc un mélange.

J'ai pris 51^{gr} du corps précédent. Je l'ai traité par une solution de potasse contenant la quantité d'alcali nécessaire pour s'emparer de tout l'iode, et j'ai agité à plusieurs reprises avec de l'éther. Pendant la réaction il ne s'est pas dégagé d'hydrogène phosphoré. L'éther distillé a abandonné un liquide incolore qui n'est pas volatil.

Ce liquide est soluble dans l'eau et renferme du phosphore et pas d'iode. Je ne l'ai pas analysé.

CHAPITRE II.

CONSTITUTION DES COMBINAISONS PRÉCÉDEMMENT DÉCRITES.

Les corps très complexes, étudiés dans le Chapitre précédent, appartiennent à une série nouvelle, si je ne me trompe. Je n'ai trouvé nulle part l'indication de composés semblables; mais il existe des combinaisons analogues renfermant de l'ammoniaque : ce sont les bases oxyéthyléniques décrites par M. Wurtz (1). Le chlorhydrate de tétroxéthylénamine est comparable à l'iodure de tétrahydroxéthylidenphosphonium

$$(C^2H^4O)^4AzH^3HCl-(C^2H^4O)^4PH^3HI;$$

de même l'hydrate de trihydroxypropylidenphosphonium est assimilable à l'hydrate de trioxéthylénamine

$$(C^2H^4O)^3AzH^3H^2O-(C^3H^6O)^3PH^3H^2O.$$

Enfin la tétrahydroxéthylidenphosphine peut être rapprochée de la tétroxéthylénamine

$$(C^2H^4O)^4AzH^3,\quad (C^2H^4O)^4PH^3.$$

La différence, c'est que les composés ammoniacaux sont des bases, tandis que les seconds ne sont pas basiques et ne peuvent pas se combiner avec le bichlorure de platine.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 338, et *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 41.

Il n'est pas surprenant que ces combinaisons soient dépourvues de propriétés alcalines. Cela devait être, la substitution du phosphore à l'azote et surtout celle de l'oxyde d'éthylidène à l'oxyde d'éthylène devant donner naissance à des corps se rapprochant des acides. M. Wurtz fait observer que les bases oxyéthyléniques, ne renfermant que 4^{mol} d'oxyde d'éthylène, peuvent être rapportées au type ammoniaque, si l'on suppose que l'oxyde d'éthylène diatomique peut fixer 1 atome d'hydrogène de l'ammoniaque pour devenir monoatomique et il attribue au chlorhydrate de tétroxéthylénamine la formule suivante :

$$(C^2H^5O)'^4\,Az,\,Cl.$$

Nous verrons que l'examen des réactions observées et la discussion des diverses hypothèses possibles nous conduiront finalement à proposer de semblables formules pour représenter la constitution des corps décrits dans ce Mémoire.

Voyons d'abord quelles hypothèses peuvent être faites *a priori;* nous en déduirons les conséquences expérimentales et admettrons comme vraie celle qui sera d'accord avec les faits. Les hypothèses plausibles sont au nombre de trois :

1° On peut admettre que les 4^{mol} d'aldéhyde sont soudées entre elles comme dans le dialdol, composé inconnu qui, en perdant H^2O, donne le dialdane de M. Wurtz. La formule de l'iodure de tétrahydroxéthylidenphosphonium serait la suivante :

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH\begin{cases}OH\\PH^2\end{cases}HI,$$

et celle de la tétrahydroxéthylidenphosphine serait

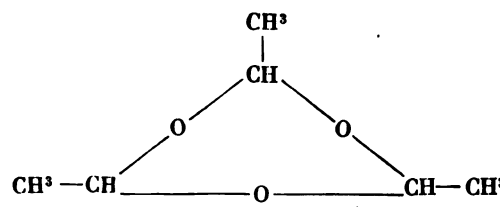
$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH\begin{cases}OH\\PH^2\end{cases}.$$

En oxydant ce corps par l'oxyde d'argent, on devrait avoir l'acide correspondant ou bien l'acide oxyaldanique.

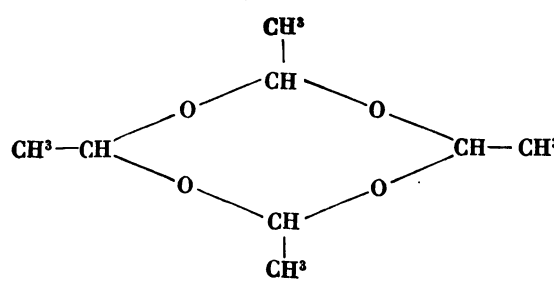
En le traitant par la potasse, on devrait régénérer du dialdol ou bien le dialdane.

Nous avons vu que l'oxydation par l'oxyde d'argent produisait de l'acide acétique et que l'action de la potasse mettait en liberté de l'aldéhyde. L'hypothèse précédente doit donc être rejetée.

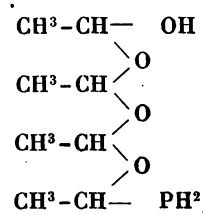
2° Nous avons constaté que le premier effet de l'iodure de phosphonium était de polymériser l'aldéhyde et de former de la paraldéhyde. Bien des chimistes admettent aujourd'hui que, dans la paraldéhyde, les molécules sont unies entre elles par l'oxygène. Cette manière de voir explique très bien pourquoi la paraldéhyde ne possède pas de pouvoir réducteur, et aussi pourquoi, au contact des agents chimiques, elle donne les mêmes produits que l'aldéhyde. La formule de la paraldéhyde, en adoptant cette manière de voir, devrait se figurer ainsi :



Il pourrait se faire que, sous l'influence de l'iodure de phosphonium, la polymérisation fît un pas de plus, de telle façon que le corps suivant prendrait naissance :



Ce corps se combinerait à l'iodure de phosphonium, et l'iodure de tétrahydroxéthylidenphosphonium formé aurait pour formule développée



L'action de la potasse ne permet pas d'admettre davantage cette hypothèse, puisque cet alcali régénère de l'aldéhyde et non un polymère.

Il ne nous reste donc qu'à examiner la troisième :

3° On peut supposer que les 4^{at} d'hydrogène de l'iodure de phosphonium se portent sur les oxygènes de 4^{mol} d'aldéhyde pour faire quatre oxhydryles. Les corps monovalents CH^3-CHOH ainsi formés s'unissent au phosphore. Il en résulte un phosphonium quaternaire qui reste combiné à l'iode :

$$4(CH^3\text{-}COH) + PH^4I = \left\{\begin{matrix} CH^3\text{-}CHOH \\ CH^3\text{-}CHOH \\ CH^3\text{-}CHOH \\ CH^3\text{-}CHOH \end{matrix}\right\} P, I.$$

Ce composé, traité par la potasse, doit donner l'hydrate correspondant

$$\left\{\begin{matrix} CH^3\text{-}CHOH \\ CH^3\text{-}CHOH \\ CH^3\text{-}CHOH \\ CH^3\text{-}CHOH \end{matrix}\right\} P, OH.$$

Cet hydrate, oxydé par l'oxyde d'argent, doit fournir

4[mol] d'acétate d'argent et du phosphate d'argent

$$(CH^3\text{-}CHOH)^4PO\,H + 23\,AgOH = 4\,CH^3\text{-}COO\,Ag + PO^4Ag^3 + 8\,Ag^2 + 16\,H^2O.$$

Cet hydrate, traité par la potasse, doit régénérer l'aldéhyde avec dégagement d'hydrogène et production d'hypophosphite de potassium

$$(CH^3\text{-}CHOH)^4PO\,H + KOH = 4\,CH^3\text{-}CO\,H + PO^2K\,H^2 + 2\,H^2.$$

Ces déductions sont confirmées par l'expérience.

La tétrahydroxéthylidenphosphine doit naturellement dériver de l'hydrate par perte de 1[mol] d'eau. Sa formule serait ainsi

$$\left.\begin{matrix} CH^3\text{-}CHOH \\ CH^3\text{-}CHOH \\ CH^3\text{-}CHOH \\ CH^3\text{-}C\text{-}OH \end{matrix}\right\} P.$$

La constitution de l'hydrate de trihydroxypropylidenphosphonium serait, dans la même hypothèse,

$$\left.\begin{matrix} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHOH \\ CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHOH \\ CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHOH \\ H \end{matrix}\right\} P, OH.$$

Les combinaisons obtenues avec le chloral et le butylchloral ont, je crois, une structure semblable. La dihydroxychloralphosphine aurait pour formule

$$\left.\begin{matrix} CCl^3\text{-}CHOH \\ CCl^3\text{-}CHOH \end{matrix}\right\} PH.$$

Sous l'influence d'une solution concentrée de potasse, elle se décompose de la façon suivante :

$$\left.\begin{matrix} CCl^3\text{-}CHOH \\ CCl^3\text{-}CHOH \end{matrix}\right\} PH + 11\,KOH = PO^2K\,H^2 + 6\,KCl = 4\,CHO^2K + 3\,H^2O + 2\,H^2.$$

Cette équation rend compte du dédoublement et du dégagement d'hydrogène observés.

La constitution de la dibutylchloralphosphine doit évidemment être représentée par une formule analogue

$$\left.\begin{matrix} C^3Cl^3H^4\text{-}CHOH \\ C^3Cl^3H^4\text{-}CHOH \end{matrix}\right\} PH.$$

Et cette formule permet d'interpréter aisément la formation d'hypophosphite, de propylène dichloré et le dégagement d'hydrogène

$$\left.\begin{matrix} C^3Cl^3H^4\text{-}CHOH \\ C^3Cl^3H^4\text{-}CHOH \end{matrix}\right\} PH + 5KOH = PO^2KH^2 + 2KCl + 2CHOOK + 2C^3H^4Cl^2 + H^2O + 2H$$

Telles sont les formules que je propose pour représenter les combinaisons des aldéhydes de la série grasse avec l'iodure de phosphonium. Certaines d'entre elles, je veux parler des combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec les chlorals, ont la valeur que peuvent avoir des poids moléculaires qui ne reposent pas sur des déterminations directes. Mais ces corps ne sont pas volatils. Ils ne donnent pas non plus de composés avec les bases ni avec les acides. Il est donc impossible de trouver, par l'expérience, le poids de leur molécule.

J'ai trop peu examiné les produits incristallisables obtenus avec l'acétone pour leur assigner une formule rationnelle. Ma réserve est encore plus nécessaire pour les corps dérivés des aldéhydes de la série aromatique, dont je n'ai fait que signaler le mode de formation.

CONCLUSIONS.

1. L'iodure de phosphonium se combine directement avec les aldéhydes de la série grasse et de la série aromatique.

2. On a pu obtenir les combinaisons de l'iodure de phosphonium avec les aldéhydes suivantes :

a. Éthylique,
b. Propionique,
c. Isobutylique,
d. Valérique,
e. OEnanthylique,
f. Benzoïque,
g. Salicylique.

3. Les combinaisons préparées avec les quatre aldéhydes

Éthylique,
Propionique,
Valérique,
OEnanthylique

sont bien définies et cristallisables.

4. Elles contiennent 4^{mol} d'aldéhyde pour 1^{mol} d'iodure de phosphonium.

5. On peut les rattacher au type ammonium et les considérer comme des phosphoniums quaternaires. Dans cette hypothèse, elles doivent être désignées, d'après les règles de la nomenclature chimique, sous les noms suivants :

La combinaison de l'aldéhyde éthylique : iodure de tétrahydroxéthylidenphosphonium.

La combinaison de l'aldéhyde propionique : iodure de tétrahydroxypropylidenphosphonium.

La combinaison de l'aldéhyde valérique : iodure de tétrahydroxamylidenphosphonium.

La combinaison de l'aldéhyde œnanthylique : iodure de tétrahydroxœnanthylidenphosphonium.

6. On peut remplacer, dans ces combinaisons, l'iode par l'oxydryle et en dériver des hydrates de phosphonium renfermant trois ou quatre fois l'aldéhyde.

a. L'iodure de tétrahydroxypropylidenphosphonium a donné l'hydrate de trihydroxypropylidenphosphonium.

b. L'iodure de tétrahydroxamylidenphosphonium a fourni l'hydrate de tétrahydroxamylidenphosphonium.

7. Ces hydrates peuvent perdre 1^{mol} d'eau. On a obtenu ainsi la tétrahydroxéthylidenphosphine.

8. Les chlorals s'unissent directement à l'iodure de phosphonium avec perte d'acide iodhydrique.

9. Ces composés bien cristallisés renferment 2^{mol} de chloral unies à 1^{mol} d'hydrogène phosphoré. On a pu préparer ainsi :

a. Avec le chloral, la dihydroxychloralphosphine;

b. Avec le butylchloral, la dihydroxybutylchloralphosphine.

10. L'acétone s'unit aussi directement à l'iodure de phosphonium.

11. Le composé ainsi obtenu n'est pas cristallisable ni volatil.

LOI GÉNÉRALE DE CONGÉLATION DES DISSOLVANTS;

PAR M. F.-M. RAOULT,

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Grenoble.

Si l'on représente par A le *coefficient d'abaissement* d'une substance, c'est-à-dire l'abaissement du point de congélation produit par 1^{gr} de substance dissoute dans 100^{gr} de dissolvant; par M le poids moléculaire du composé dissous, calculé en faisant dans la formule *atomique* de ce composé, supposé anhydre, H = 1, O = 16, etc.; par T l'*abaissement moléculaire de congélation*, c'est-à-dire l'abaissement du point de congélation correspondant au cas où 1^{mol} de la substance considérée serait dissoute dans

100^{gr} de dissolvant, on a

$$MA = T.$$

J'ai trouvé que, si les dissolutions sont étendues et ne renferment pas plus de $1^{éq}$ de substance par kilogramme d'eau, toutes les matières organiques en dissolution dans l'eau produisent un abaissement moléculaire à peu près constant, toujours compris entre 17 et 20, et qui s'approche le plus souvent de la moyenne $T = 18,5$; et j'ai montré (*Ann. de Chim. et de Phys.*, janvier 1883) quel parti on pouvait tirer de ce fait pour la détermination des poids moléculaires des composés organiques solubles dans l'eau. Je vais montrer aujourd'hui que des résultats analogues s'observent avec tous les dissolvants solidifiables, et qu'ils se rattachent à une loi générale fort importante.

Dans les recherches que j'expose ici, j'ai employé le plus souvent des dissolutions très diluées et renfermant moins de 1^{mol} de matière dans 2^{kg} d'eau.

L'emploi de dissolutions très étendues présente plusieurs avantages. Tout d'abord, il permet d'éviter, en grande partie, les erreurs résultant des appréciations plus ou moins arbitraires, sur l'état des corps dans les dissolutions, et qui ont pour effet d'attribuer au dissolvant quelques molécules qui, dans beaucoup de cas, appartiennent réellement au corps dissous. Un exemple le fera bien comprendre.

Si je dissous 6^{gr} de sulfate de magnésie anhydre ($MgSO^4 = 120$), c'est-à-dire $\frac{1}{20}$ de molécule dans 100^{gr} d'eau, je produis un abaissement du point de congélation de $0°,958$. Si l'on admet qu'ici $6^{gr},3$ d'eau se fixent sur le sel dissous pour former un hydrate à $7H^2O$ (ce qui me paraît peu probable), le poids de l'eau dissolvante se trouve réduit à $93^{gr},7$; on a donc alors, pour l'abaissement moléculaire du sel,

$$T = \frac{0,958 \times 120 \times 93,7}{6 \times 100}, \quad \text{d'où} \quad T = 17,95.$$

Si, au contraire, on suppose que le sel dissous existe à l'état anhydre, on trouve

$$T = \frac{0{,}958 \times 120}{6}, \quad \text{d'où} \quad T = 19{,}16.$$

L'écart n'est que de $\frac{1}{20}$ en valeur relative; et, si la première valeur était la véritable, cet écart diminuerait encore avec des dissolutions plus étendues, jusqu'à disparaître presque complètement.

Un autre avantage non moins important, qui résulte de l'emploi de dissolutions très étendues, est de permettre la production d'une quantité assez notable de glace, pendant l'expérience, sans que le degré de concentration de la dissolution soit sensiblement modifié. Il en résulte que le thermomètre reste stationnaire pendant fort longtemps, le plus souvent pendant plusieurs minutes, et que la température indiquée peut être déterminée avec la dernière précision.

Sans m'astreindre à prendre toutes les dissolutions au même degré de dilution (ce qui aurait inutilement multiplié les difficultés), j'ai, autant que possible, fait en sorte que leur degré de dilution fût tel, que l'abaissement du point de congélation restât compris entre 1° et 2°. Cet abaissement est d'ailleurs bien suffisant, puisqu'il peut être déterminé à $\frac{1}{200}$ de degré près, comme je l'ai déjà expliqué (*ibid.*).

Les dissolvants que j'ai employés dans ces recherches sont:

	Point de congélation.
	°
L'eau	0,00
La benzine	4,96
La nitrobenzine	5,28
Le bibromure d'éthylène	7,92
L'acide formique	8,52
L'acide acétique	16,75

Comme, pendant les expériences sur le point de congélation, le refroidissement est *lent* et que l'agitation est continuelle, la partie qui se solidifie se présente sous la forme de paillettes ou de très petits grains cristallins qui flottent dans le liquide. Elle est toujours constituée par le dissolvant pur, du moins au commencement de la congélation et dans les conditions où j'opère. Le point de congélation peut donc être obtenu avec un très haut degré de précision, par le procédé indiqué, aussi bien lorsque le dissolvant est pur que lorsqu'il renferme une substance en dissolution.

L'abaissement du point de congélation, dû à la présence d'une substance étrangère dans un de ces dissolvants, est toujours obtenu en prenant la différence entre le point de congélation de la dissolution et celui du dissolvant pur, déterminés de la même manière, à peu d'heures d'intervalle. Si P est le poids du dissolvant, P′ le poids du corps dissous, K l'abaissement du point de congélation donné par l'expérience, on a pour le coefficient d'abaissement A (c'est-à-dire pour l'abaissement dû à 1^{gr} de substance dans 100^{gr} de dissolvant)

$$A = K \frac{P}{P' \times 100};$$

car toutes les dissolutions, au degré de dilution où je les emploie, suivent la loi de Blagden, au moins très approximativement. Les substances à dissoudre sont employées aussi pures que possible, et pesées avec les précautions d'usage. Si elles sont volatiles, elles sont pesées dans des ampoules, qui sont ensuite brisées par l'agitation dans des flacons bouchés, renfermant un poids connu de dissolvant.

DISSOLUTIONS FAITES DANS L'ACIDE ACÉTIQUE.

Quoique l'*acide acétique* éprouve le phénomène de surfusion à un degré très marqué, il se congèle toujours rigoureusement à la même température, au contact d'une parcelle du même acide, préalablement solidifié. Les cristaux formés, bien que plus lourds que le liquide, flottent dans celui-ci pendant l'agitation, sous forme de paillettes miroitantes. Un bain d'eau glacée suffit pour le refroidir autant qu'il le faut dans toutes les expériences.

L'acide acétique est capable de dissoudre une multitude de corps, particulièrement de nature organique. Pour les expériences qui portent sur des substances avides d'eau, il est indispensable d'employer cet acide strictement monohydraté, c'est-à-dire sans aucun mélange d'eau. Mais pour les autres corps, on peut sans inconvénient l'employer avec 1 ou 2 centièmes d'eau, tel qu'on le trouve dans le commerce. Les composés qu'on y dissout doivent toujours être secs et privés d'eau de cristallisation; autrement, l'eau qu'ils apporteraient au dissolvant compliquerait les résultats. On peut tourner la difficulté d'obtenir l'acide acétique absolument exempt d'eau mélangée, en faisant plusieurs déterminations après avoir ajouté successivement, dans le même liquide, de nouvelles quantités du corps en expérience. Si le corps est très avide d'eau, la première addition a généralement pour effet de fixer l'eau dissoute, et elle détermine un abaissement trop faible; les additions suivantes ne rencontrent bientôt plus d'eau libre et déterminent alors un abaissement constant; c'est ce dernier qui est adopté.

Le Tableau suivant présente le résumé de mes expériences.

TABLEAU I.

Retard du point de congélation des solutions faites dans l'acide acétique.

ıbstances dissoutes dans l'acide acétique.	Formules.	Poids moléculaires M.	Coefficients d'abaissement A.	Abaissements moléculaires T = MA.
de méthyle.....	CH^3I	142	0,273	38,8
ɔrme.....	$CHCl^3$	119,5	0,323	38,6
e perchloré.....	CCl^4	154	0,252	38,9
de carbone.....	CS^2	76	0,505	38,4
ɛ d'hexyle.....	C^6H^{14}	86	0,466	40,1
e d'éthylène.....	$C^2H^4Cl^2$	99	0,404	40,0
ıthène.....	$C^{10}H^{16}$	136	0,288	39,2
ızine.....	$C^6H^5AzO^2$	123	0,333	41,0
ine.....	$C^{10}H^8$	128	0,306	39,2
de méthyle.....	CH^3AzO^3	77	0,502	38,7
te de méthyle.....	$C^8H^8O^3$	152	0,257	39,1
.....	$C^4H^{10}O$	74	0,532	39,4
d'éthyle.....	$C^4H^{10}S$	90	0,427	38,5
ɛ d'éthyle.....	C^3H^5Az	55	0,683	37,6
e d'éthyle.....	$C^3H^6O^2$	74	0,502	37,2
ıate d'éthyle.....	$C^7H^{14}O^2$	130	0,304	39,6
ınure d'allyle.....	C^4H^5AzS	99	0,385	38,2
le.....	C^2H^4O	44	0,872	38,4
anhydre.....	C^2HOCl^3	147,5	0,265	39,2
le benzoïque.....	C^7H^6O	106	0,374	39,7
e.....	$C^{10}H^{16}O$	152	0,256	39,0
.....	C^3H^6O	58	0,656	38,1
ide acétique.....	$C^4H^6O^3$	102	0,359	36,6
ɔrmique.....	CH^2O^2	46	0,793	36,5
utyrique.....	$C^4H^8O^2$	88	0,424	37,3
alérianique.....	$C^5H^{10}O^2$	102	0,384	39,2
enzoïque.....	$C^7H^6O^2$	122	0,352	43,0
ımphorique.....	$C^{10}H^{16}O^4$	200	0,200	40,0
ılicylique.....	$C^7H^6O^3$	138	0,293	40,5
icrique.....	$C^6H^3Az^3O^7$	229	0,177	39,8
.....	H^2O	18	1,830	33,0
néthylique.....	CH^4O	32	1,115	35,7
thylique.....	C^2H^6O	46	0,791	36,4

Substances dissoutes dans l'acide acétique.	Formules.	Poids moléculaires M.	Coefficients d'abaissement A.	Abaissements moléculaires T = MA.
Alcool butylique	$C^4H^{10}O$	74	0,523	38,7
» amylique	$C^5H^{12}O$	88	0,448	39,4
» allylique	C^3H^6O	58	0,674	39,1
Glycérine	$C^3H^8O^3$	92	0,393	36,2
Salicine	$C^{13}H^{18}O^7$	286	0,133	37,9
Santonine	$C^{15}H^{18}O^3$	246	0,155	38,1
Phénol	C^6H^6O	94	0,385	36,2
Pyrogallol	$C^6H^6O^3$	126	0,296	37,3
Acide cyanhydrique	$HAzC$	27	1,356	36,6
Acétamide	C^2H^5AzO	59	0,612	36,1
Acétate d'ammoniaque	$C^2H^7AzO^2$	77	0,454	35,0
» d'aniline	$C^8H^{11}AzO^2$	153	0,236	36,2
» de quinine	$C^{24}H^{32}Az^2O^6$	444	0,092	41,0
» de strychnine	$C^{23}H^{26}Az^2O^4$	394	0,105	41,6
» de brucine	$C^{25}H^{30}Az^2O^6$	454	0,088	40,0
» de codéine	$C^{20}H^{25}AzO^5$	359	0,128	38,3
» de morphine	$C^{38}H^{46}Az^2O^{10}$	690	0,062	43,0
» de potasse	$C^2H^3KO^2$	98	0,398	39,0
Protochlorure de soufre	S^2Cl^2	135	0,286	38,7
Trichlorure d'arsenic	$AsCl^3$	181,5	0,234	41,5
Tétrachlorure d'étain	$SnCl^4$	260	0,159	41,3
Hydrogène sulfuré	H^2S	34	1,047	35,6
Acide sulfureux	SO^2	64	0,601	38,5
			Abaissements anormaux.	
Acide sulfurique	H^2SO^4	98	0,189	18,6
» chlorhydrique	HCl	36,5	0,471	17,2
Acétate de magnésie	$C^4H^6MgO^4$	142	0,128	18,2

Nota. — L'acétate d'ammoniaque et les acétates d'alcaloïdes ont été produits en introduisant, dans le dissolvant même, des poids connus de ces différents alcalis secs et déshydratés à l'étuve. Conformément aux conclusions de M. Wright (*Chem. Soc. Journ.*, 2e série, t. XII), j'ai adopté pour la morphine la formule $(C^{17}H^{19}AzO^3)^2$, double

de celle qui est ordinairement admise. La dissolution d'acétate de magnésie a été produite en dissolvant, dans l'acide acétique, un poids connu de magnésium.

L'inspection du Tableau précédent donne lieu à deux remarques importantes :

1° *Il y a, pour les corps dissous dans l'acide acétique, un* maximum *d'abaissement moléculaire égal à* 39.

Quelques corps, comme l'acide benzoïque et l'acétate de morphine, ont, ils est vrai, un abaissement qui va jusqu'à 43; mais tout porte à croire que la grandeur extraordinaire de cet abaissement n'est qu'apparente et qu'elle résulte de quelque action chimique, telle, par exemple, que la combinaison du corps dissous avec quelques molécules de dissolvant.

2° Sur les cinquante-neuf substances qui figurent dans ce Tableau, il y en a cinquante-six qui donnent un abaissement moléculaire compris entre 37 et 41 et toujours voisin du nombre 39, que je prends comme abaissement normal. Trois seulement donnent un abaissement anormal, voisin du nombre 18, et qui se trouve être à peu près la moitié du précédent. Ces trois substances, qui figurent à la fin de la liste, sont de nature minérale, et il est à remarquer qu'elles sont très avides d'eau. Ainsi : *les abaissements moléculaires, produits par les différents composés dans l'acide acétique, se rapprochent tous de deux nombres* 39 *et* 18, *dont l'un, qui se produit dans l'immense majorité des cas, est sensiblement double de l'autre.*

DISSOLUTIONS FAITES DANS L'ACIDE FORMIQUE.

L'acide formique que j'ai employé se congelait à 8°,52, en présentant les mêmes phénomènes que l'acide acétique. Le pouvoir dissolvant de cet acide paraît tout aussi grand que celui de l'acide acétique; il semble même plus étendu à l'égard des composés solubles dans l'eau; mais son prix

élevé et la difficulté de le régénérer m'ont empêché de multiplier beaucoup les expériences avec lui. Le Tableau II ci-après résume les résultats obtenus.

TABLEAU II.

Retard du point de congélation des solutions faites dans l'acide formique.

Substances dissoutes dans l'acide formique.	Formules.	Poids moléculaires M.	Coefficients d'abaissement A.	Abaissements moléculaires T = MA.
Chloroforme	$CHCl^3$	119,5	0,222	26,5
Benzine	C^6H^6	78	0,377	29,4
Éther	$C^4H^{10}O$	74	0,381	28,2
Aldéhyde	C^2H^4O	44	0,593	26,1
Acétone	C^3H^6O	58	0,479	27,8
Acide acétique	$C^2H^4O^2$	60	0,442	26,5
Formiate de brucine	$C^{24}H^{28}Az^2O^6$	440	0,067	29,7
» de potasse	$CHKO^2$	84	0,344	28,9
Chlorure arsénieux	$AsCl^3$	181,5	0,146	26,6
			Abaissement anormal.	
Formiate de magnésium	$C^2H^2MgO^4$	114	0,122	13,9

Observations. — Le formiate de brucine a été produit en dissolvant dans l'acide formique un poids connu de brucine anhydre. Le formiate de magnésium a été produit en dissolvant dans l'acide un poids connu de magnésium, à une température voisine de zéro : tant que le liquide est froid, il reste limpide; si on le laisse s'échauffer jusque vers 14°, il se coagule.

Le Tableau ci-dessus donne lieu à deux remarques déjà faites à propos de l'acide acétique :

1° *Il y a un* maximum *d'abaissement moléculaire de congélation voisin de* 29 *pour les corps dissous dans l'acide formique.*

2° *Les abaissements moléculaires de congélation pro-*

duits par les différents composés dans l'acide formique se rapprochent tous de deux nombres 28 *et* 14, *dont l'un est double de l'autre.*

DISSOLUTIONS FAITES DANS LA BENZINE.

La *benzine* vendue sous le nom de *benzine cristallisable*, et qui se congèle vers 5°, est presque chimiquement pure et convient très bien pour l'étude. Les résultats qu'elle donne ne diffèrent pas de ceux qu'on obtient avec la benzine la plus pure retirée de l'acide benzoïque. La surfusion qui s'y produit constamment, comme dans les liquides précédents, cesse au contact d'une parcelle de benzine solide; et l'on voit aussitôt se multiplier des petits cristaux opaques de benzine qui, bien que plus denses que le liquide, y flottent pendant l'agitation.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau suivant :

TABLEAU III.

Retard du point de congélation des solutions faites dans la benzine.

Substances dissoutes dans la benzine.	Formules.	Poids moléculaires M.	Coefficients d'abaissement A.	Abaissements moléculaires T = MA.
Iodure de méthyle.....	CH^3I	142	0,335	50,4
Chloroforme	$CHCl^3$	119,5	0,428	51,1
Formène perchloré	CCl^4	154	0,333	51,2
Sulfure de carbone	CS^2	76	0,654	49,7
Iodure d'éthyle.....	C^2H^5I	156	0,331	51,6
Bromure d'éthyle.....	C^2H^5Br	109	0,461	50,2
Hydrure d'hexyle.....	C^6H^{14}	86	0,597	51,3
Chlorure d'éthylène.....	$C^2H^4Cl^2$	99	0,491	48,6
Térébenthène	$C^{10}H^{16}$	136	0,366	49,8
Nitrobenzine.....	$C^6H^5AzO^2$	123	0,390	48,0
Naphtaline.....	$C^{10}H^8$	128	0,391	50,0
Anthracène	$C^{14}H^{10}$	178	0,287	51,2
Nitrate de méthyle.....	CH^3AzO^3	77	0,640	49,3
...ate de méthyle.....	$C^4H^6O^4$	118	0,417	49,2
...late de méthyle.....	$C^8H^8O^3$	152	0,339	51,5
.....	$C^4H^{10}O$	74	0,671	49,7

Substances dissoutes dans la benzine.	Formules.	Poids moléculaires M.	Coefficients d'abaissement A.	A se m cu T=
Sulfure d'éthyle	$C^4H^{10}S$	90	0,576	5
Cyanure d'éthyle	C^3H^5Az	55	0,938	5
Formiate d'éthyle	$C^3H^6O^2$	74	0,666	4
Valérianate d'éthyle	$C^7H^{14}O^2$	130	0,384	5
Sulfocyanure d'allyle	C^4H^5AzS	99	0,519	5
Nitroglycérine	$C^3Az^3H^5O^9$	227	0,220	1
Tributyrine	$C^{15}H^{26}O^6$	302	0,161	1
Trioléine	$C^{57}H^{104}O^6$	884	0,056	1
Aldéhyde	C^2H^4O	44	1,107	1
Chloral anhydre	C^2HOCl^3	147,5	0,342	1
Aldéhyde benzoïque	C^7H^6O	106	0,473	1
Camphre	$C^{10}H^{16}O$	152	0,338	1
Acétone	C^3H^6O	58	0,850	1
Valérone	$C^9H^{18}O$	142	0,359	1
Anhydride acétique	$C^4H^6O^3$	102	0,460	1
Santonine	$C^{15}H^{18}O^3$	246	0,204	1
Acide picrique	$C^6H^3Az^3O^7$	229	0,217	1
Aniline	C^6H^7Az	93	0,498	1
Narcotine	$C^{22}H^{23}AzO^7$	413	0,126	1
Codéine	$C^{18}H^{21}AzO^3$	299	0,162	1
Thébaïne	$C^{19}H^{21}AzO^3$	311	0,154	1
Protochlorure de soufre	S^2Cl^2	135	0,378	1
Chlorure d'arsenic	$AsCl^3$	181,5	0,273	1
Trichlorure de phosphore	$PhCl^3$	137,5	0,343	1
Pentachlorure de phosphore	$PhCl^5$	208,5	0,241	1
Chlorure stannique	$SnCl^4$	260	0,187	1
			Abaisseme anormau	
Alcool méthylique	CH^4O	32	0,791	1
» éthylique	C^2H^6O	46	0,613	1
» butylique	$C^4H^{10}O$	74	0,583	1
» amylique	$C^5H^{12}O$	88	0,451	1
Phénol	C^6H^6O	94	0,344	
Acide formique	CH^2O^2	46	0,504	
» acétique	$C^2H^4O^2$	60	0,421	
» valérianique	$C^5H^{10}O^2$	102	0,265	
» benzoïque	$C^7H^6O^2$	122	0,208	

Ce Tableau donne lieu aux mêmes remarques que les précédents, savoir :

1° *Il y a, pour les corps dissous dans la benzine, un* maximum *d'abaissement du point de congélation.* Cet abaissement maximum paraît être de 50. Quelques abaissements sont, il est vrai, un peu supérieurs à ce chiffre; mais la différence me semble due, soit à des impuretés, soit à une action exercée sur le dissolvant.

2° Pour les hydrocarbures et leurs dérivés, les éthers, les aldéhydes, les acétones, les acides anhydres, les glucosides, les alcaloïdes, les chlorures des métalloïdes, l'abaissement moléculaire de congélation dans la benzine est compris entre 48 et 51, et se rapproche toujours de 49, nombre qui doit être considéré comme l'abaissement moléculaire normal moyen dans la benzine. Quant aux alcools, au phénol et aux acides (c'est-à-dire aux composés qui renferment de l'hydroxyle), leur abaissement moléculaire dans la benzine est compris ordinairement entre 23 et 27 et se rapproche de la moyenne 25, nombre sensiblement égal à la moitié de l'abaissement normal. Le seul composé hydroxylé qui produise l'abaissement normal dans la benzine est l'acide picrique; mais on sait que cet acide forme avec la benzine un composé défini, ce qui en fait un corps à part. Deux ou trois alcools donnent un abaissement intermédiaire. Nous voyons donc que, *dans la benzine,* comme dans les dissolvants précédents, *les abaissements moléculaires de congélation des différents composés se groupent autour de deux valeurs,* 49 *et* 25, *dont l'une est sensiblement double de l'autre.*

Il est à remarquer que la plus faible de ces deux valeurs, qui, avec les acides acétique et formique, ne se montre qu'exceptionnellement, se présente plus souvent lorsqu'on emploie la benzine comme dissolvant.

DISSOLUTIONS FAITES DANS LA NITROBENZINE.

La nitrobenzine, assez pure pour ces sortes d'expériences, se trouvant difficilement dans le commerce, j'ai préparé celle dont j'ai fait usage. Pour cela, j'ai fait agir l'acide azotique sur la benzine pure, à une température peu élevée, en vue d'éviter toute production de binitrobenzine. Le produit, lavé au carbonate de soude et à l'eau, a été séparé par distillation fractionnée de la benzine en excès et autres impuretés. La nitrobenzine ainsi obtenue distille tout entière à 205° et se congèle à 5°,28. De même que les dissolvants précédents, la nitrobenzine éprouve le phénomène de surfusion, et, au contact d'une parcelle solidifiée du même corps, elle se congèle sous la forme de petits cristaux qui, malgré leur grande densité, flottent dans le liquide pendant l'agitation.

La loi relative aux abaissements moléculaires produits par les différents corps, dans un même dissolvant, étant nettement établie par les expériences précédentes, je me suis borné à constater qu'elle se vérifie avec la nitrobenzine. Voici les résultats :

TABLEAU IV.

Retard du point de congélation des dissolutions faites dans la nitrobenzine.

Substances dissoutes dans la nitrobenzine.	Formules.	Poids moléculaires M.	Coefficients d'abaissement A.	Abaissement moléculaires T = MA
Chloroforme	$CHCl^3$	119,5	0,585	69,9
Sulfure de carbone	CS^2	76	0,923	70,2
Essence de térébenthine	$C^{10}H^{16}$	136	0,513	69,8
Benzine	C^6H^6	78	0,904	70,6
Naphtaline	$C^{10}H^8$	128	0,573	73,6
Éther	$C^4H^{10}O$	74	0,912	67,4
Éther valérianique	$C^7H^{14}O^2$	130	0,562	73,2

Substances dissoutes dans la nitrobenzine.	Formules.	Poids moléculaires M.	Coefficients d'abaissement A.	Abaissements moléculaires T = MA.
Éther acétique	$C^4H^8O^2$	88	0,818	72,2
Essence d'amandes amères	C^7H^6O	106	0,663	70,3
Acétone	C^3H^6O	58	1,185	69,2
Codéine	$C^{18}H^{21}AzO^3$	299	0,246	73,5
Chlorure arsénieux	$AsCl3$	181,5	0,372	67,5
Chlorure stannique	$SnCl^4$	260	0,276	71,4
			Abaissements anormaux.	
Alcool méthylique	CH^4O	32	1,110	35,4
» éthylique	C^2H^6O	46	0,773	35,6
Acide acétique	$C^2H^4O^2$	60	0,600	36,1
» valérianique	$C^5H^{10}O^2$	102	0,416	42,4
» benzoïque	$C^7H^6O^2$	122	0,308	37,7

On voit que les effets produits dans la nitrobenzine, par les composés des différents types chimiques, sont tout à fait analogues à ceux que les mêmes corps produisent dans la benzine.

1° *Il y a un* maximum *d'abaissement moléculaire qui, pour les corps qui n'exercent pas d'action chimique sur le dissolvant, paraît être voisin de* 73.

2° Les hydrocarbures et leurs dérivés par substitution, les éthers, les aldéhydes, les acétones, les chlorures métalloïdiques, produisent, dans la nitrobenzine, des abaissements toujours compris entre 67 et 73, et voisins, en général, de 72.

Les alcools et les acides (c'est-à-dire les corps hydroxylés) y produisent des abaissements moléculaires compris entre 35,5 et 42,2 et généralement voisins de 36; nombre égal à la moitié du précédent.

DISSOLUTIONS FAITES DANS LE BIBROMURE D'ÉTHYLÈNE.

Le bibromure d'éthylène dont je me suis servi se congelait à 7°,92, en donnant naissance à des paillettes cristallines opaques plus lourdes que le liquide. Comme tous les autres dissolvants solidifiables, il présente toujours le phénomène de surfusion, mais à un degré bien inférieur. Son pouvoir dissolvant est, à ce qu'il m'a paru, tout à fait analogue à celui de la benzine et du chloroforme. Il subit une altération lente qui a pour effet d'abaisser son point de congélation d'une manière appréciable en deux ou trois jours. Les dissolutions doivent donc être toujours faites peu d'instants avant leur emploi. Je me suis borné à constater par quelques expériences que les lois observées dans ce qui précède lui sont applicables. Voici les résultats :

TABLEAU V.

Substances dissoutes dans le bibromure d'éthylène.	Formules.	Poids moléculaires M.	Coefficients d'abaissement A.	Abaissements moléculaires $T = MA$.
Sulfure de carbone	CS^2	76	1,534	116,6
Chloroforme	$CHCl^3$	119,5	0,991	118,4
Benzine	C^6H^6	78	1,528	119,2
Éther	$C^4H^{10}O$	74	1,588	117,5
Chlorure arsénieux	$AsCl^3$	181,5	0,650	118,1
				Abaissements anormaux.
Acide acétique	$C^2H^4O^2$	60	0,961	57,7
Alcool	C^2H^6O	46	1,234	56,8

Donc :

1° *Il y a dans le bibromure d'éthylène un* maximum *d'abaissement moléculaire voisin de* 119.

2° *Les abaissements moléculaires produits dans ce dissolvant, par différents composés, se rapprochent tous de*

deux nombres, 118 *et* 58, *dont l'un est le double de l'autre,* résultat pareil à celui que nous avons observé avec tous les dissolvants précédents.

DISSOLUTIONS FAITES DANS L'EAU.

Comme je l'ai fait remarquer ailleurs, l'eau est le seul dissolvant qui ait été employé par mes devanciers, et les sels métalliques sont les seuls corps qui y aient été dissous; aussi les résultats obtenus, quoique nombreux et remarquables, surtout au point de vue de l'existenee des hydrates salins dans les dissolutions, ne comportent-ils pas de conclusion générale. Il est juste de rappeler, cependant, que M. de Coppet a reconnu que *les sels de même constitution chimique ont à peu près le même abaissement moléculaire;* résultat important qui constitue un premier indice de la grande loi qui régit le phénomène (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. XXV.). D'après cette remarque, M. de Coppet a partagé comme il suit les sels en cinq groupes, possédant à peu près le même abaissement moléculaire.

	Abaissement moléculaire.
1° Chlorures et hydrates de potassium et de sodium....	34
2° Chlorures de baryum et de strontium.....	45
3° Azotates de potassium, de sodium, d'ammonium.....	27
4° Chromate, sulfate, carbonate de potassium, sulfate d'ammonium.....	38
5° Sulfates de zinc, de magnésium, de fer, de cuivre....	17

Les résultats relatifs aux sels en dissolution dans l'eau présentent donc une complication particulière et que nous n'avons pas rencontrée avec les autres dissolvants. Toutefois, les abaissements produits dans l'eau ne paraissent si discordants que lorsqu'on les examine de près et isolément.

Dès qu'on envisage l'ensemble des effets produits, non seulement par les sels (qui ont une manière d'agir toute spéciale), mais encore par les oxydes solubles, par les acides minéraux et surtout par les matières organiques, on reconnaît encore ici la manifestation de la loi générale. C'est ce que l'on verra par le Tableau suivant. Je n'y ai pas fait figurer les sels des métaux dont l'atomicité est supérieure à 2, parce qu'ils paraissent tous subir dans l'eau une décomposition plus ou moins avancée.

TABLEAU VI.

Retard du point de congélation des solutions faites dans l'eau.

Substances dissoutes dans l'eau.	Formules.	Poids moléculaires M.	Coefficients d'abaissement A.	Abaissement moléculaire T = M
Acide chlorhydrique	HCl	36,5	1,071	39,
» bromhydrique	HBr	81,0	0,489	39,
» azotique.....	$HAzO^3$	63,0	0,568	35,
» perchlorique.....	$HClO^4$	100	0,387	38,
» arsénique (?).....	H^3AsO^4	142	0,300	42,
» orthophosphorique.....	H^3PhO^4	98	0,437	42,
» sulfurique.....	H^2SO^4	98	0.389	38,
» sélénieux.....	SeO^2	111	0,386	42,
» fluosilicique.....	H^2SiFl^6	144	0,323	46,
Hydrate de potasse.....	KHO	56	0,630	35,
» de soude.....	NaHO	40	0,905	36,
» de lithine.....	LiHO	24	1,558	37,
Chlorure de potassium.....	KCl	74,5	0,451	33,
» de sodium.....	NaCl	58,5	0,600	35,
» de lithium..... ..	LiCl	42,5	0,866	36,
» d'ammonium.....	AzH^4Cl	53,5	0,650	34,
Iodure de potassium.....	KI	166	0,212	35,
Bromure de potassium.....	KBr	119	0,295	35,
Cyanure de potassium.....	KAzC	65	0,495	32,
Prussiate jaune de potassium..	K^4FeCy^6	422	0,110	46,
Prussiate rouge de potassium.	K^3FeCy^6	329,3	0,144	47,
Nitroprussiate de sodium.....	$NaFeCy^5AzO$	262	0,179	46,
Sulfocyanure de potassium....	KCyS	97	0,342	33,

Substances dissoutes dans l'eau.	Formules.	Poids moléculaires M.	Coefficients d'abaissement A.	Abaissements moléculaires T = MA.
ate de potassium	$KAzO^3$	101	0,305	30,8
de sodium.....	$NaAzO^3$	85	0,400	34,0
d'ammonium.....	$Az^2H^4O^3$	80	0,400	32,0
iiate de potassium.....	$KCHO^2$	84	0,419	35,2
ate de potassium.....	$KC^2H^3O^2$	98	0,352	34,5
de sodium.....	$NaC^2H^3O^2$	82	0,390	32,0
onate de potassium.....	K^2CO^3	138	0,303	41,8
» de sodium.....	Na^2CO^3	106	0,380	40,3
te neutre de potassium..	K^2SO^4	174	0,224	39,0
acide de potassium...	$KHSO^4$	104	0,334	34,8
neutre de sodium.....	Na^2SO^4	142	0,249	35,4
d'ammonium.....	$Az^2H^8SO^4$	100	0,370	37,0
te de sodium (borax)....	$Bo^4O^7Na^2$	202	0,326	66,0
mate neutre de potassium	K^2CrO^4	194,5	0,196	38,1
romate de potassium	$K^2Cr^2O^7$	298	0,146	43,7
iphate de sodium.....	PhO^4Na^2H	142	0,260	37,9
phosphate de sodium....	$Ph^2O^7Na^4$	266	0,172	45,8
late neutre de potassium..	$K^2C^2O^4$	166	0,282	46,8
ate neutre de sodium....	$Na^2C^2O^4$	134	0.322	43,2
rate neutre de potassium.	$K^2C^4H^4O^6$	226	0,160	36,3
» de sodium...	$Na^2C^4H^4O^6$	194	0,228	44,2
acide de sodium....	$NaH.C^4H^4O^6$	172	0,181	31,2
rate de baryte.....	BaH^2O^2	171	0,290	49,7
de strontiane.....	StH^2O^2	121,5	0,396	48,2
de chaux.....	CaH^2O^2	74	0,648	48,0
rure de baryum.....	$BaCl^2$	208	0,233	48,6
» de strontium.....	$StCl^2$	158,4	0,322	51,1
» de calcium.....	$CaCl^2$	111	0,450	49,9
» cuivrique.....	$CuCl^2$	134,2	0,356	47,8
ate de baryum.....	$BaAz^2O^6$	261	0,155	40,5
de strontium.....	$StAz^2O^6$	211	0,195	41,2
de calcium.....	$CaAz^2O^6$	164	0,228	37,4
de plomb.....	$PbAz^2O^6$	331	0,113	37,4
niate de baryum.....	$BaC^2H^2O^4$	227	0,212	48,2
ate de baryum.....	$BaC^4H^6O^4$	255	0,190	48,6
de magnésium.....	$MgC^4H^6O^4$	174	0,274	47,8

Substances dissoutes dans l'eau.	Formules.	Poids moléculaires M.	Abaissements anormaux. Coefficients d'abaissement A.	Abaissements moléculaires T = MA.
Acide sulfureux.....	SO^2	64	0,312	20,0
» sulfhydrique.....	H^2S	34	0,564	19,2
» arsénieux.....	AsO^3H^3	126	0,161	20,3
» métaphosphorique (?)..	$HPhO^3$	80	0,263	21,7
» borique.....	BoO^3H^3	62	0,331	20,5
Emétique.....	$KSbC^4H^4O^7$	335	0,055	18,4
Cyanure mercurique.....	$HgCy^2$	252	0,069	17,5
Sulfate de magnésium	$MgSO^4$	120	0,160	19,2
» de fer.....	$FeSO^4$	76	0,242	18,4
» de zinc.....	$ZnSO^4$	80,7	0,225	18,2
» de cuivre.....	$CuSO^4$	79,6	0,226	18,0
Matières organiques, y compris la série cyanique et les ammoniaques (dont la liste a été donnée *Ann. de Chim. et de Phys.*, janvier 1883).....				18,5

Malgré des variations beaucoup plus grandes qu'avec les autres dissolvants, on retrouve encore ici les lois remarquées précédemment :

1° *Il y a, pour les composés qui ne se dissocient point dans l'eau, un* maximum *d'abaissement moléculaire, voisin de* 47 (1). Les abaissements moléculaires de quelques sels non décomposables par l'eau sont, il est vrai, supérieurs à ce chiffre; mais cela provient, en grande partie, de ce qu'ils sont rapportés à des corps que l'on sup-

(1) Le borax, qui se décompose dans l'eau, comme l'a montré M. Berthelot (*Mécan. chim.*, t. II, p. 224) figure dans le tableau avec un abaissement moléculaire égal à 66. Mais ce nombre est, en réalité, la somme des abaissements moléculaires du borate acide et de la soude, dans lesquels se décompose le sel primitif et dont chacun rentre dans la loi énoncée.

pose anhydres, tandis qu'ils existent réellement à l'état d'hydrates dans les dissolutions. Par exemple, l'abaissement moléculaire du chlorure de baryum, qui est de 48,6 lorsqu'on suppose ce sel à l'état anhydre dans les dissolutions, s'abaisse à 46,9 lorsqu'on l'y suppose à l'état d'hydrate $BaCl^2 + 2H^2O$, comme le veut M. Rudorff. Quelques écarts doivent aussi être attribués à des impuretés.

Deux composés feraient exception à cette loi, si l'on adoptait pour eux des poids moléculaires doubles des équivalents, comme le veulent la plupart des chimistes modernes; ce sont : le prussiate rouge de potasse et le nitroprussiate de soude. En effet, avec les formules $Fe^2Cy^{12}K^6$ et $Fe^2Cy^{10}(AzO)^2Na^4$, on trouve, pour l'abaissement moléculaire de chacun de ces corps, un même nombre qui est précisément double du *maximum* 47. Mais ces formules ne paraissent pas indispensables à l'explication des propriétés chimiques de ces corps, et rien, à ma connaissance, ne s'oppose à ce qu'on leur applique, du moins à l'état de dissolution, les formules $FeCy^6K^3$ et $FeCy^5AzONa^2$, qui correspondent à l'abaissement moléculaire maximum. La seule objection sérieuse résulte de ce qu'avec la formule $FeCy^6K^3$ le prussiate rouge de potasse se présente comme un corps renfermant un nombre impair d'atomicités non saturées; mais cette anomalie se retrouve dans quelques autres composés, par exemple, dans l'aluminium éthyle, et elle ne constitue pas un motif suffisant pour condamner, à elle seule, une formule qui s'accorde si bien avec les données physiques. J'ai donc adopté, pour ces corps, des poids moléculaires égaux aux équivalents.

2° Un coup d'œil d'ensemble, jeté sur les chiffres de la dernière colonne du Tableau précédent, montre que *les abaissements moléculaires de congélation, produits dans l'eau, se groupent autour des deux nombres* 37 *et* 18,5, *dont l'un est double de l'autre;* de sorte que la loi observée avec l'acide acétique, l'acide formique, la benzine,

la nitrobenzine et le bibromure d'éthylène se manifeste encore, quoique avec moins de netteté, lorsqu'on emploie l'eau comme dissolvant.

Un fait montre bien la relation simple qui existe, même dans l'eau, entre les abaissements normaux et anormaux : la dissolution d'acide phosphorique anhydre faite à froid, dans l'eau, présente pendant plus d'une heure un abaissement moléculaire égal à 21,7. Si on la fait bouillir, et qu'on ramène le liquide au volume primitif par une addition d'eau, on trouve que l'abaissement moléculaire est de 44,2, c'est-à-dire qu'il a doublé.

Autour de l'abaissement normal moyen 37, se groupent les abaissements moléculaires de tous les sels alcalins et alcalino-terreux, de tous les acides forts et de toutes les bases fortes. Quant à l'abaissement moléculaire anormal 18,5, il appartient à quelques sels des métaux biatomiques, à tous les acides faibles, à toutes les bases faibles et à toutes les matières organiques non salines, sans exception.

CONCLUSIONS.

De l'ensemble des faits relatés dans ce Mémoire, résultent plusieurs propositions importantes :

1° *Tout corps, solide, liquide ou gazeux, en se dissolvant dans un composé défini liquide, capable de se solidifier, en abaisse le point de congélation.*

Ce fait, qu'il était impossible de prévoir, et dont il serait bien intéressant de connaître la cause, est absolument général. Les exceptions qu'on peut remarquer ne sont qu'apparentes et s'expliquent aisément. Ainsi, lorsqu'on dissout du chlorure stannique anhydre dans de l'acide acétique contenant un peu d'eau, chaque molécule de chlorure fixe 2^{mol} d'eau, pour former une seule molécule d'hydrate. A la place de 2^{mol} en dissolution, il n'y en a donc plus qu'une seule, et de là résulte nécessairement une élévation du

point de congélation ; car, comme on le verra plus loin, la grandeur de l'abaissement ne dépend que du rapport entre le nombre des molécules dissoutes et celui des molécules dissolvantes.

Mais un pareil effet ne peut être dû qu'à l'action réciproque des corps dissous ; il ne se produit jamais lorsque le dissolvant est un composé défini exempt d'impuretés. Il résulte du principe ci-dessus que : *de deux échantillons d'un corps, le plus pur est celui qui se solidifie ou qui fond à la température la plus élevée.*

De là un moyen excellent, malheureusemt restreint, de vérifier la pureté des corps.

2° *Il y a, dans chaque dissolvant, un abaissement moléculaire* maximum *de congélation.*

Cet abaissement maximum est de 47 dans l'eau, de 36 dans l'acide acétique, de 29 dans l'acide formique, de 50 dans la benzine, de 73 dans la nitrobenzine, de 119 dans le bromure d'éthylène.

Ce fait peut être immédiatement appliqué à la détermination d'un certain nombre de poids moléculaires. Étant donné un composé dont on veut le poids moléculaire, on détermine son coefficient d'abaissement A, dans un des dissolvants précédents ; on divise par A l'abaissement moléculaire *maximum* correspondant au dissolvant employé, et l'on a ainsi un *maximum* du poids moléculaire. D'autre part, on sait que le poids moléculaire correspond à la formule atomique la plus simple du composé considéré, ou à un multiple entier de cette formule. Toutes les fois, donc, que le *maximum* trouvé n'atteint pas le double du poids moléculaire correspondant à la formule atomique la plus simple, c'est ce dernier qui doit être adopté.

3° *Dans tous les dissolvants, les abaissements moléculaires de congélation, dus aux différents composés dissous, se rapprochent tous de deux valeurs moyennes, variables suivant la nature du dissolvant, et dont l'une*

est double de l'autre. Ces valeurs moyennes sont 117 et 58 pour le bibromure d'éthylène, 72 et 36 pour la nitrobenzine, 49 et 24 pour la benzine, 39 et 19 pour l'acide acétique, 28 et 14 pour l'acide formique, 37 et 18,5 pour l'eau. Le plus grand des deux abaissements, que j'appelle *abaissement normal,* se produit beaucoup plus souvent que le plus faible; et, dans tous les dissolvants étudiés, à l'exception de l'eau, il se confond sensiblement avec l'abaissement moléculaire maximum. Dans les acides formique et acétique, il se montre presque constamment. Dans la benzine, la nitrobenzine et le bibromure d'éthylène, il se produit avec tous les corps qui ne renferment point d'hydroxyle et, par conséquent, avec tous les corps qui ont avec les dissolvants une certaine analogie de constitution; dans l'eau, il est déterminé par les acides forts et par les sels dont l'acide ou la base est monoatomique.

Dans un même dissolvant, les corps qui présentent l'abaissement normal ou anormal appartiennent à des groupes bien déterminés, et ce fait peut encore être utilisé pour la détermination des POIDS MOLÉCULAIRES. Tous les sels alcalins en dissolution dans l'eau présentent un abaissement moléculaire voisin de 37; si donc on a à opter, pour le poids moléculaire d'un sel alcalin, entre plusieurs nombres multiples les uns des autres, on choisira celui qui, multiplié par le coefficient d'abaissement du sel dans l'eau, donne le nombre le plus rapproché de 37. De même, en ce qui concerne les matières organiques solubles dans l'eau, le poids moléculaire à adopter est celui qui, multiplié par le coefficient d'abaissement dans l'eau, donne le nombre le plus rapproché de 18,5 (*Annales de Chimie et de Physique*, janvier 1883). Toutes les matières organiques en dissolution dans l'acide acétique ont un abaissement moléculaire voisin de 39; la formule qu'il faut adopter, pour un composé organique soluble dans ce dissolvant, est donc celle qui correspond au poids moléculaire le plus rappro-

ché du nombre qu'on obtient, en divisant 39 par le coefficient d'abaissement de cette substance dans l'acide acétique. Comme la plupart des composés sont solubles, ou dans l'eau, ou dans l'acide acétique, cette méthode offre le moyen d'établir les poids moléculaires dans une multitude de cas. Au besoin, les coefficients d'abaissement dans la benzine, ou dans d'autres dissolvants, pourraient être mis à profit. Il n'est donc guère de composé, de quelque nature qu'il soit, dont on ne puisse établir le poids moléculaire par la méthode de congélation des dissolvants. Mais je ne puis m'étendre davantage, ici, sur ce sujet, et j'y reviendrai dans un travail spécial; il me suffit d'avoir indiqué cette importante application.

Revenant aux faits d'expérience énoncés ci-dessus, nous pouvons les expliquer en admettant que : *Dans un poids constant d'un dissolvant déterminé, toutes les molécules physiques, de quelque nature qu'elles soient, produisent le même abaissement du point de congélation.* Dans cette hypothèse, lorsque les corps dissous sont complètement désagrégés, comme ils le seraient à l'état de vapeur parfaite, et que chaque molécule physique ne renferme plus qu'une seule molécule chimique, l'abaissement moléculaire est *maximum* et le même pour tous. Lorsque les molécules chimiques sont soudées deux à deux, en nombre plus ou moins considérable, de manière à former une certaine quantité de molécules physiques doubles, l'abaissement produit est moindre que si la condensation n'avait pas eu lieu; puisque chacune de ces molécules doubles ne produit pas plus d'effet qu'une seule molécule simple. Si toutes les molécules chimiques sont soudées deux à deux, l'abaissement est la moitié de l'abaissement *maximum :* c'est à cet état que correspondent, en général, les abaissements anormaux, dans presque tous les dissolvants. Lorsque l'eau est employée comme dissolvant, on observe un certain nombre d'abaissements anormaux, notablement inférieurs à la moi-

tié de l'abaissement maximum, et qui montrent que la condensation peut être plus considérable encore. L'abaissement exceptionnellement bas du phénol et du pyrogallol, dissous dans l'eau, peut s'expliquer en admettant que, pour ces corps, les molécules sont soudées trois à trois. Il suffit donc, pour expliquer tous les faits observés, d'appliquer à la constitution des corps dissous les hypothèses admises par tout le monde pour la constitution des vapeurs.

Les considérations précédentes expliquent les effets produits par différents composés, dans un même dissolvant; mais elles n'indiquent rien relativement à la valeur des abaissements déterminés, par un même composé, dans des dissolvants différents.

Pour mettre en évidence la loi relative à la nature des dissolvants, il faut ramener, par le calcul, les résultats au cas où 1^{mol} de chaque corps serait dissoute dans 100^{mol} de dissolvant. On y parvient en divisant l'abaissement moléculaire T de chaque corps par le poids moléculaire M′ du dissolvant. En effet, les abaissements moléculaires sont ceux qui sont dus à 1^{mol} d'un corps étranger dans 100^{gr}, ou dans $\frac{100}{M'}$ molécules de dissolvant. D'autre part, d'après la loi de Blagden, les abaissements sont, toutes choses égales d'ailleurs, en raison inverse des quantités de dissolvant qui contiennent 1^{mol} dissoute. On a donc, en appelant T′ l'abaissement produit par 1^{mol} dissoute dans 100^{mol},

$$T \times \frac{100}{M'} = T' \times 100,$$

d'où

$$T' = \frac{T}{M'}.$$

Si donc on divise les abaissements moléculaires indiqués ci-dessus par les poids moléculaires des dissolvants auxquels ils se rapportent, on ramène les résultats au cas

où une molécule du corps dissous serait mise en présence de 100^{mol} de dissolvant. Voici les résultats obtenus en introduisant dans le calcul les valeurs de T correspondant à l'abaissement moléculaire *maximum* :

Dissolvants.	Poids moléculaire du dissolvant.	Abaissement moléculaire maximum rapporté à 1^{mol} dans 100^{gr}.	Quotient de l'abaissement moléculaire maximum par le poids moléculaire du dissolvant ou Abaissement rapporté à 1^{mol} dans 100^{mol}.
			°
Eau	18	47	2,61
Acide formique.	46	29	0,63
Acide acétique..	60	39	0,65
Benzine.....	78	50	0,64
Nitrobenzine...	123	73	0,59
Bibromure d'éthylène.....	188	119	0,63

Laissant pour le moment de côté l'eau, qui se comporte d'une manière spéciale, on voit que l'abaissement *maximum* de congélation qui résulte de l'action de 1^{mol} dissoute dans 100^{mol} dissolvantes ne varie que de $0°,59$ à $0°,65$, moyenne $0°,63$, et est par conséquent à peu près le même dans tous les dissolvants. Ce fait est d'autant plus remarquable que les abaissements moléculaires qui entrent dans le calcul varient considérablement et dans le rapport de 1 à 4. Il est d'ailleurs rationnel. En effet, quelle que puisse être la nature de l'action accomplie entre les molécules du dissolvant et du corps dissous, elle semble devoir être réciproque; et, si l'effet produit est indépendant de la nature du corps dissous, il doit vraisemblablement l'être aussi de la nature du dissolvant.

L'eau fait seule exception; mais cela n'a rien d'étonnant de la part d'un liquide qui présente bien d'autres particularités, et il est permis, pour expliquer l'anomalie, de supposer que chacune des molécules physiques qui la com-

posent est formée de plusieurs molécules chimiques, soudées ensemble. A une époque où je n'avais encore trouvé qu'un petit nombre d'abaissements moléculaires supérieurs à l'abaissement moyen 37, dans les dissolutions aqueuses, j'ai cru que les molécules physiques de l'eau étaient formées de 3^{mol} chimiques. En divisant, en effet, 37 par 18×3, on obtient un quotient 0,685, qui n'est pas très éloigné du quotient moyen 0,63 obtenu avec les autres dissolvants. C'est ce que j'ai fait remarquer dans une publication antérieure (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 27 novembre 1882). Mais à la suite de nouvelles déterminations, il ne m'est plus possible de considérer les abaissements moléculaires notablement supérieurs à 37 comme douteux; et je suis obligé de reconnaître que les abaissements moléculaires, dans l'eau, peuvent réellement s'élever jusqu'à 47, chiffre maximum dans beaucoup de cas où les corps dissous ne se décomposent pas. Pour expliquer un tel abaissement, *il suffit d'admettre que les molécules d'eau sont soudées* 4 *à* 4, du moins au voisinage de zéro. Alors, en effet, le quotient de 47 par 18×4 est 0,65, nombre remarquablement rapproché de la moyenne 0,63 obtenue avec les autres dissolvants.

Les anomalies relatives aux dissolvants peuvent donc, comme celles qui se rapportent aux corps dissous, s'expliquer par la condensation des molécules, et elles n'empêchent pas d'énoncer la LOI GÉNÉRALE DE CONGÉLATION DES DISSOLVANTS de la manière suivante :

Si l'on dissout 1^{mol} *quelconque dans* 100^{mol} *d'un liquide quelconque de nature différente, on détermine, dans le point de congélation de ce liquide, un abaissement qui est toujours à peu près le même et voisin de* $0^{o},63$.

Conséquemment, l'abaissement du point de congélation d'une dissolution étendue, d'un titre quelconque, est sensiblement égal au produit qu'on obtient, en multi-

pliant 63 *par le rapport qui existe entre le nombre des molécules dissoutes et celui des molécules dissolvantes.*

Rappelons, en terminant, que les molécules dont il s'agit ici sont des molécules physiques qui, dans un certain nombre de cas, peuvent être constituées par deux ou plusieurs molécules chimiques soudées ensemble.

RECHERCHES SUR LE PARTAGE DES ACIDES ET DES BASES PAR LA MÉTHODE DE CONGÉLATION DES DISSOLVANTS;

PAR M. F.-M. RAOULT.

L'application de la méthode de congélation des dissolvants aux études de statique chimique exige que l'abaissement du point de congélation de chaque dissolution aqueuse soit déterminé avec un soin particulier. Il n'est donc pas inutile de signaler ici les causes d'erreur qu'elle comporte et les moyens employés pour les éviter.

Environ 120^{cc} du liquide à congeler, placés dans un tronçon d'éprouvette et constamment agités, sont refroidis de $\frac{1}{4}$ degré au-dessous du point de congélation et très lentement. On fait cesser la surfusion au moyen d'une parcelle de glace. Aussitôt le thermomètre remonte rapidement et s'arrête en un point où il reste *absolument fixe*, pendant plusieurs minutes; après quoi, il descend lentement.

Le point fixe atteint par le mercure, *dans sa marche ascendante*, est pris pour point de congélation. La différence entre les points de congélation du dissolvant pur ou tenant une substance en dissolution, déterminée *de la même manière* et à peu de moments d'intervalle, est prise pour l'abaissement du point de congélation. Cela rappelé, examinons les causes d'erreur.

Erreurs de lecture. — Le thermomètre employé dans ces expériences a les mêmes dimensions que le thermomètre calorimétrique de M. Berthelot. Le degré centigrade y correspond à une longueur d'environ $0^m,30$, et il est divisé en 50 parties. Le $\frac{1}{10}$ de chacune de ces parties pouvant être estimé à l'œil, il en résulte que les indications de cet instrument sont exprimées en $\frac{1}{500}$ de degré. Il est suspendu verticalement au milieu du liquide à congeler, et maintenu en place par des cales posées sur le bord de l'éprouvette. Il est observé à distance au moyen d'un cathétomètre. La graduation de la tige est orientée de manière que la colonne mercurielle se mesure le long des extrémités des divisions, sans les toucher. De cette manière, elle échappe dans tout son parcours aux réfractions irrégulières qui se produisent au voisinage des divisions, à cause de la déformation du verre due à la gravure; et, grâce au réticule horizontal de la lunette, sa position peut toujours être déterminée à $\frac{1}{10}$ de division près.

Fig. 1.

Le mouvement ascendant du mercure, qui seul conduit au point fixe, est toujours parfaitement continu et ne présente jamais de saccades (peut-être à cause du mouvement de l'agitateur, qui communique continuellement au thermomètre de petites vibrations).

Erreur due au rayonnement. — Si, au commencement de la congélation et au moment où la colonne mercurielle est absolument stationnaire, on descend brusquement le mélange réfrigérant, de manière à mettre l'éprouvette

complètement à nu, on voit presque immédiatement le thermomètre monter de quelques millièmes de degré. Je n'ai pas remarqué le même effet avec une éprouvette en platine. Il paraît, d'après cela, que le thermomètre est affecté par le rayonnement de l'enceinte, même au milieu d'un liquide agité et contenant des paillettes de glace et, par conséquent, qu'il n'accuse pas exactement la température de ce liquide. Mais l'erreur est faible : dans mes expériences, une variation de 20° dans la température de l'enceinte, ne paraît pas produire une variation de plus de $\frac{1}{100}$ de degré dans la température indiquée par le thermomètre. Cette erreur, d'ailleurs, ne porte que sur le point de congélation de chaque liquide. Si l'on prend soin de déterminer les points de congélation de la dissolution et du dissolvant pur, à peu de moments d'intervalle et dans le même mélange réfrigérant, l'erreur est sensiblement la même dans les deux cas; elle disparaît dans la différence; de sorte que l'*abaissement* du point de congélation n'en est pas affecté.

Erreur due à l'incomplète immersion de la tige du thermomètre. — Le réservoir du thermomètre et environ $0^m,02$ de la tige plongent seuls dans le liquide. Il faudrait donc, pour avoir la température exacte de congélation, retrancher de la température observée la quantité

$$\frac{n}{6480}(t - T),$$

expression dans laquelle n est le nombre des divisions occupées par la colonne mercurielle en dehors du liquide, t la température moyenne de la tige et T la température du liquide. Pour nous rendre compte de l'importance de cette correction, prenons un exemple se rapportant à des conditions médiocrement favorables.

Si l'on a

$$n = 5°, \quad t = 15°, \quad T = 0,$$

la correction atteint 0°,011; avec

$$n = 3°, \quad t = 15°, \quad T = 2°,$$

la correction devient 0°,008.

La différence de ces deux quantités n'est que de $\frac{3}{1000}$ de degré. Telle est la valeur moyenne de l'erreur que l'on commet en prenant la différence des indications du thermomètre, sans correction aucune, pour mesure de l'abaissement du point de congélation d'une dissolution.

En été, la correction atteint une valeur qui n'est pas négligeable pour les dissolutions aqueuses, et elle est toujours faite. En hiver, dans un laboratoire non chauffé, on la néglige.

Il est bon de remarquer que les abaissements du point de congélation des diverses solutions que l'on a fait intervenir dans chacun des calculs exposés dans ce Mémoire sont à peu près de même valeur et ont été mesurés à peu d'heures d'intervalles. L'erreur commise est donc sensiblement la même pour tous et n'a aucune influence appréciable sur le résultat.

Erreur due à l'altération du liquide pendant l'expérience. — Pendant le cours d'une expérience, la dissolution placée dans l'éprouvette peut s'altérer pour plusieurs raisons. Si le corps dissous est volatil, il peut s'échapper à l'état de vapeur; s'il est fixe, la dissolution peut encore s'altérer soit en s'évaporant, soit en absorbant l'humidité. La première cause d'altération a toujours pour effet de diminuer l'abaissement; mais il est impossible d'en préciser l'importance d'une manière générale. La seconde agit dans des sens variables, suivant l'état de l'atmosphère, mais son influence est toujours faible. C'est ce que montrent les observations suivantes ;

Une dissolution de 1^{éq} de KO, SO^3 dans 1500^{gr} d'eau se congèle à.....	$303^{div},8$
Refroidie de nouveau, après fusion de la glace formée, cette même dissolution se congèle à.....	$30\frac{4}{4}^{div},2$

L'écart est donc $(304,2 - 303,8)\,0,02$ ou $0°,008$.

Une dissolution de $1^{éq}$ de HO, SO^3 dans 1500^{gr} d'eau se congèle à ..... $302^{div},4$
La même dissolution, refroidie de nouveau après fusion de la glace formée, se congèle à..... $302^{div},2$

L'écart est donc $(302,4 - 302,2)\,0,02$ ou $0°,004$.

L'erreur est donc faible dans le cas des substances non volatiles. Malgré tout, pour éviter l'influence de l'altération du liquide à l'air, la dissolution versée dans l'éprouvette ne sert qu'à une seule expérience. Si plusieurs déterminations sont nécessaires, on les fait sur autant d'échantillons frais, sortant du même flacon.

Erreur due au déplacement du zéro. — La détermination du zéro, au moyen de la glace fondante et avec toutes les précautions indiquées par M. Berthelot, exige près de deux heures. C'est donc une opération trop longue pour être exécutée au commencement de chaque série d'expériences. J'ai essayé de déterminer le zéro plus rapidement, en opérant avec l'eau pure comme avec celle qui tient un corps en dissolution; mais il y a une difficulté. Les paillettes de glace, au lieu de rester séparées et de flotter sans cesse dans le liquide (comme cela arrive dans toutes les dissolutions) s'agglutinent, adhèrent à l'agitateur et aux parois du vase, se pelotonnent à la surface, et l'agitateur finit quelquefois par être gêné dans son mouvement, avant que le thermomètre se soit arrêté dans une position parfaitement fixe (1). Au lieu d'eau pure, j'ai donc employé une dissolution de sulfate de soude, renfermant $1^{éq}$ de sel anhydre dans 1500^{gr} d'eau, et dont le point de congélation est de $-1°,179$. Cette dissolution est conservée en provision dans des flacons bien bouchés, et son point de congélation, déterminé suivant la règle adoptée, donne la

(1) Cet inconvénient ne se présente à aucun degré avec les autres dissolvants purs, tels que la benzine, l'acide acétique, etc.

position du zéro au commencement de chaque série d'expériences.

Voici, pour donner une idée de la précision de cette méthode, les résultats de deux observations, faites à deux mois d'intervalle :

Le 28 novembre 1882, la température de l'air étant 10°, le thermomètre *suspendu* dans la glace pilée (viseur) se fixe à ..... $368^{div},8$
Immédiatement après, il donne pour le point de congélation de la solution de sulfate de soude ($1^{éq}$ dans 1500^{gr} d'eau) ..... $309^{div},8$

L'abaissement du point de congélation est donc

$$(368,8 - 309,8)0,02 = 1°,180.$$

Le 6 février 1883, la température de l'air étant 8°, le thermomètre dans la glace fondante marque ..... $368^{div},9$
Le thermomètre dans la solution de sulfate de soude, au commencement de la congélation ..... $310^{div},0$

L'abaissement du point de congélation est donc

$$(368,9 - 310,0)0,02 = 1°,178.$$

L'écart, à deux mois d'intervalle, est donc de $\frac{2}{1000}$ de degré. Dans les expériences exécutées dans de bonnes conditions, l'écart n'est jamais plus considérable. Grâce à cet artifice, toutes les déterminations sont faites dans les mêmes conditions, et les erreurs, toujours faibles, sont partout à peu près égales (voir *Journal de Physique*, janvier 1884).

En résumé, les conditions pour arriver à de bons résultats sont : dissolutions étendues et se congelant à des températures peu différentes ; agitation continuelle du liquide ; thermomètre au milieu du liquide ; refroidissement lent ; surfusion faible, de valeur constante ; enfin *même mode opératoire dans toutes les expériences comparatives*. Moyennant ces précautions, les abaissements du point de

congélation des dissolutions aqueuses étendues peuvent s'obtenir sûrement à $\frac{1}{100}$ *de degré près*.

Quoique, d'après les explications qui précèdent, le chiffre des millièmes de degré soit fort incertain, j'ai cru devoir le faire figurer dans les Tableaux ci-après, pour n'altérer en rien les données expérimentales directes.

SUR LE POINT DE CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS ACIDES;

PAR M. F.-M. RAOULT.

A la fin du dernier Mémoire que j'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie (1), j'ai fait remarquer que les acides qui se laissent complètement chasser de leurs sels alcalins par les acides azotique et chlorhydrique ne produisent ordinairement dans l'eau que l'abaissement moléculaire anormal de congélation. En réfléchissant à cette circonstance remarquable, j'ai été conduit à élever des doutes sur l'exactitude de quelques nombres qui, dans le Tableau que j'ai donné ci-dessus, paraissaient faire exception à cette règle.

Une revision de mes calculs m'a fait reconnaître une erreur grossière, qui avait eu pour effet de me faire attribuer à l'acide arsénique un abaissement moléculaire de congélation deux fois trop fort. Par contre, j'avais attribué à l'acide métaphosphorique (obtenu en dissolvant à froid l'acide phosphorique anhydre dans l'eau) un abaissement moléculaire deux fois trop faible. Cela provient de ce que j'avais admis, pour ce composé, le poids moléculaire correspondant à la formule PhO^3H, adopté jusqu'ici

(1) *Recherches sur le partage des acides et des bases en dissolution par la méthode de congélation des dissolvants;* 28 février 1883.

par tout le monde et qui est trop faible de moitié. En effet, tous les sels alcalins présentent, comme je l'ai fait voir (*ibid.*), l'abaissement moléculaire normal de congélation, voisin de 37. Or, l'abaissement moléculaire du métaphosphate de soude, lorsqu'on lui donne la formule PhO^3Na, n'est que de 17,2, c'est-à-dire sensiblement moitié de l'abaissement normal. Cette anomalie *unique* montre que la formule du métaphosphate de soude doit être doublée et écrite $Ph^2O^6Na^2$. Par suite, la formule de l'acide métaphosphorique doit elle-même s'écrire $Ph^2O^6H^2$.

Je ne me suis pas borné à reprendre certaines déterminations; j'en ai encore fait de nouvelles et, à la suite de toutes ces corrections et additions, j'ai dressé comme il suit le Tableau des abaissements du point de congélation des dissolutions acides :

Groupe normal.	Formules.	Poids moléculaires. M.	Abaissements du point de congélation par gramme d'acide, dans 100gr d'eau. A.	Abaissements moléculaires MA
Acide chlorhydrique.....	HCl	36,5	1,006	36,
» bromhydrique.....	HBr	81	0,464	37,
» iodhydrique.....	HI	128	0,292	37,
» fluosilicique.....	$H^2,SiFl^6$	144	0,317	45,
» azotique.....	H,AzO^3	63	0,568	35,
» chlorique.....	H,ClO^3	84,5	0,431	36,
» perchlorique.....	H,ClO^4	100	0,387	38,
» sulfurique.....	H^2,SO^4	98	0,389	38,
» sélénieux.....	H^2,SeO^3	129	0,291	37,
» sélénique.....	H^2,SeO^4	145	0,268	38,
» orthophosphorique.	H^3,PhO^4	98	0,438	42,
» métaphosphorique..	H^2,Ph^2O^6	160	0,264	42,
Groupe anormal.				
Acide sulfureux.....	H^2,SO^3	82	0,232	19
» sulfhydrique.....	H^2S	34	0,560	19
» hypochloreux.....	H,ClO	52,5	0,304	16

Groupe anormal.	Formules.	Poids moléculaires. M.	Abaissements du point de congélation par gramme d'acide, dans 100^{gr} d'eau. A.	Abaissements moléculaires. M × A.
Acide iodique	H,IO^3	176	0,136	24,0
» azoteux	H,AzO^2	47	0,404	19,0
» phosphoreux	H^2,PhO^3H	82	0,291	23,9
» arsénieux	H^2,AsO^3H	126	0,143	18,1
» arsénique	H^3,AsO^4	142	0,160	22,8
» borique	H^3,BoO^3	62	0,330	20,5
» cyanhydrique	H,AzC	27	0,718	19,4
» formique	H,CHO^2	46	0,419	19,3
» acétique	$H,C^2H^3O^2$	60	0,317	19,0
» butyrique	$H,C^4H^7O^2$	88	0,212	18,7
» oxalique	H^2,C^2O^4	90	0,257	23,2
» tartrique	$H^2,C^4H^4O^6$	150	0,130	19,5
» citrique	$H^3,C^6H^5O^7$	192	0,100	19,3

Les acides, comme tous les autres corps, se partagent donc en deux groupes, d'après le retard qu'ils amènent dans le point de congélation de l'eau : le premier, qui présente l'abaissement moléculaire normal voisin de 40; le second, qui présente l'abaissement normal moitié du précédent. Le seul acide qui, dans le deuxième groupe, produise un abaissement moléculaire sensiblement inférieur à la moyenne 20, est l'acide hypochloreux. Cet écart s'explique en admettant que le composé en question existe en partie à l'état anhydre dans les liqueurs. Si on lui suppose l'abaissement moyen 20, à l'état hydraté ClHO, comme à l'état anhydre Cl^2O, on trouve, par un calcul facile, que les $\frac{60}{100}$ seulement de ce composé existent à l'état hydraté dans les dissolutions, au voisinage de zéro.

Un simple coup d'œil jeté sur le Tableau précédent montre que les acides du premier groupe sont des acides

forts et que ceux du deuxième groupe sont des acides relativement faibles. Une étude plus approfondie confirme cette impression générale, la précise et conduit à la conclusion suivante :

Tous les acides qui présentent l'abaissement moléculaire normal de congélation, employés en quantité suffisante pour saturer la base, chassent à peu près complètement, de leurs sels alcalins, les acides qui présentent l'abaissement anormal.

Les résultats obtenus par M. Berthelot au moyen des méthodes calorimétriques et dont quelques-uns ont été retrouvés par la méthode de congélation (*Comptes rendus de l'Académie*, 28 février 1883) établissent qu'il en est ainsi pour un assez grand nombre d'acides. Il résulte, en effet, des recherches de ce savant (*Mécanique chimique*, t. II, Livre V, Chap. III) que les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique, sulfurique, phosphorique sont des acides très énergiques et qui manifestent une affinité à peu près égale pour les bases alcalines, lorsqu'on les oppose molécule à molécule. Or tous ces acides énergiques déterminent l'abaissement moléculaire normal de congélation.

Il résulte de ces mêmes recherches que les acides forts dont il vient d'être question, et particulièrement l'acide chlorhydrique, peuvent chasser à peu près complètement de leurs sels alcalins, en dissolution étendue, un grand nombre d'acides, savoir : les acides borique, sulfhydrique, cyanhydrique, azoteux, hypochloreux, formique, acétique, butyrique, oxalique, tartrique, citrique. Or tous ces acides, qui se laissent ainsi complètement chasser de leurs sels alcalins par une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour saturer la base, présentent l'abaissement moléculaire anormal de congélation.

Tous les autres acides qui figurent dans le deuxième

groupe peuvent-ils, eux aussi, être chassés de leurs sels alcalins par l'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions? J'ai voulu le savoir, et j'ai, dans ce but, continué mes recherches sur le partage des acides et des bases, par la *méthode de congélation* déjà décrite et dont l'exactitude est démontrée.

ACIDE SULFUREUX ET ACIDE CHLORHYDRIQUE OPPOSÉS EN PRÉSENCE DE LA SOUDE OU DE LA POTASSE.

Pour savoir comment la soude se partage entre l'acide sulfureux et l'acide chlorhydrique, employés en quantités équivalentes, on peut procéder de deux manières : on peut faire agir 2^{mol} d'acide chlorhydrique sur 1^{mol} de sulfite neutre de soude, en présence de beaucoup d'eau; ou bien, faire agir 1^{mol} d'acide sulfureux sur 2^{mol} de chlorure de sodium. Les deux méthodes ont été employées.

On rencontre ici des difficultés particulières résultant de l'altérabilité et de la volatilité de l'acide sulfureux dissous et de la tendance des bisulfites à passer à l'état de métasulfites. Pour parer à ces difficultés, on refroidit les liqueurs à zéro avant de les mélanger, et, sans attendre le réchauffement, on soumet les mélanges à l'expérience aussitôt que possible après leur préparation. Moyennant ces précautions, on arrive à des résultats très nets.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE. — *Action de 2^{mol} d'acide chlorhydrique sur 1^{mol} de sulfite neutre de soude.*

Si l'on désigne par x la fraction de molécule d'acide sulfureux mise en liberté, la composition du mélange peut être représentée par la formule suivante :

$$x(2\,NaCl + H^2,SO^3) + (1-x)(Na,H,SO^3 + HCl + NaCl).$$

Je laisse de côté le cas improbable où du sulfite neutre existerait en présence de l'acide chlorhydrique; l'expérience va montrer que j'ai raison.

Ces abaissements du point de congélation dus aux composés qui figurent dans cette formule sont :

A. 1^{mol} NaCl	ou	$58^{gr},5$	dans 2^{lit} d'eau	$1^{o},700$
B. 1^{mol} H^2,SO^3	ou	82	»	0,955
C. 1^{mol} Na,H,SO^3	ou	104	»	1,620
D. 1^{mol} HCl	ou	36,5	»	1,835
E. 1^{mol} Na^2,SO^3	ou	126	»	2,105

Le liquide obtenu en mélangeant la dissolution D avec la moitié de E (qui ne diffère pas de celui qu'on obtiendrait en dissolvant les éléments de 2HCl et de Na^2,SO^3 dans 6^{lit} d'eau) présente un abaissement de $1^{o},472$. Si les corps qui s'y trouvent mélangés dans 6^{lit} d'eau étaient dissous *dans le même état* dans 2^{lit} d'eau seulement, l'abaissement serait $1,472 \times 3$ ou $4,416$.

Exprimant que cet effet est la somme des abaissements partiels produits par les différents corps dissous dans 2^{lit} d'eau, on a

$$x(1,700 \times 2 + 0,955) + (1 - x)(1,620 + 1,835 + 1,700) = 4,416,$$

équation d'où l'on tire

$$x = 0,958,$$

c'est-à-dire que les $\frac{958}{1000}$ de l'acide sulfureux sont mis en liberté.

Deuxième expérience. — *Action de 1^{mol} d'acide sulfureux sur 2^{mol} de chlorure de sodium.*

On mélange le liquide A avec la moitié de B et l'on obtient ainsi un liquide identique à celui qu'on aurait en dissolvant les éléments de 2^{mol} de chlorure de sodium et de 1^{mol} d'acide sulfureux dans 6^{lit} d'eau. L'abaissement du point de congélation de ce liquide est $1^{o},480$.

On a donc

$$x(1,700 \times 2 + 0,955) + (1 - x)(1,620 + 1,835 + 1,700) = 1,480 \times 3,$$

équation qui donne

$$x = 0,928,$$

résultat très rapproché du précédent.

Troisième expérience.— Une troisième expérience, où j'ai mis en présence 1^{mol} d'acide chlorhydrique et 1^{mol} de bisulfite de potasse, a donné

$$x = 0,82,$$

résultat un peu inférieur aux précédents, peut-être à cause de la transformation d'une partie du bisulfite en métasulfite.

Ces trois expériences s'accordent donc pour démontrer que *l'acide sulfureux est à peu près complètement chassé de ses sels alcalins, par une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour saturer la base.*

Ce résultat est d'ailleurs parfaitement conforme aux prévisions de la théorie thermique de M. Berthelot. La chaleur de formation des sels solides, depuis l'acide gazeux et la base solide, est en effet :

	Cal
Pour 1^{mol} de sulfite neutre de potasse K^2SO^3.....	64,0
Pour 2^{mol} de chlorure de potassium ou K^2Cl^2.....	98,2
Pour 2^{mol} de nitrate de potasse ou K^2, Az^2O^6.....	100,6

L'infériorité notable du nombre relatif à l'acide sulfureux pouvait donc faire prévoir que cet acide serait éliminé de ses sels alcalins par les acides chlorhydrique et azotique.

ACIDE IODIQUE ET ACIDE AZOTIQUE OPPOSÉS EN PRÉSENCE DE LA SOUDE.

Parmi les iodates alcalins, le plus soluble est l'iodate de soude, encore est-il très peu soluble à zéro, et cette circonstance rend les expériences particulièrement délicates. Pour arriver à des résultats exacts, il est donc nécessaire,

ici plus que jamais, de déterminer le point de congélation de tous les corps qui figurent dans les mélanges, à peu d'heures d'intervalle et par les mêmes moyens.

En désignant par x la fraction de molécule d'acide iodique mise ou restée en liberté, on peut exprimer comme il suit la réaction qui se produit lorsqu'on fait agir l'acide iodique sur l'azotate de soude ou l'acide azotique sur l'iodate de soude, en quantités équivalentes :

$$\mathrm{Na,AzO^3 + H,IO^3} = x(\mathrm{Na,AzO^3 + H,IO^3}) + (1-x)(\mathrm{H,AzO^3 + Na,IO^3}).$$

Les dissolutions de ces composés présentent les abaissements du point de congélation ci-après :

F.	1^{mol} de $Na.AzO^3$	ou	85^{gr}	dans 8^{lit} d'eau.....	$0^{o},415$
G.	1^{mol} de $H.IO^3$	ou	176	»	0,314
H.	1^{mol} de $Na.IO^3$	ou	198	»	0,396
I.	1^{mol} de $H.AzO^3$	ou	63	»	0,400

Le liquide obtenu en mélangeant les dissolutions F et G et qui renferme les éléments de 1^{mol} d'azotate de soude et de 1^{mol} d'acide iodique dans 16^{lit} d'eau se congèle à $-0,368$.

On a donc, comme il vient d'être expliqué :

$$x(0,415 + 0,314) + (1-x)(0,400 + 0,396) = 0,368 \times 2,$$

d'où l'on tire

$$x = 0,895.$$

Les $\frac{90}{100}$ de l'acide iodique sont donc chassés de l'iodate de soude par l'acide azotique, en quantité équivalente.

AUTRE EXPÉRIENCE.— *Acide iodique et acide sulfurique en présence de la soude, molécule à molécule.*

L'inconnue x désignant toujours la fraction de molécule d'acide iodique existant en liberté dans le liquide, le mé-

lange qui se produit, lorsqu'on fait agir 1^{mol} d'acide iodique sur 1^{mol} de sulfate neutre de soude, a la composition suivante :

$$x(H,IO^3 + Na^2,SO^4) + (1-x)(Na,H,SO^4 + Na,IO^3).$$

On a d'ailleurs

		gr			o
K. 1^{mol} de Na^2,SO^4	ou 142	dans 4^{lit} d'eau :	congélation.....		0,882
L. 1^{mol} de Na,H,SO^4	ou 120	»	»	.....	0,820
M. 1^{mol} de H,IO^3	ou 176	»	»	.....	0,626
N. 1^{mol} de Na,IO	ou 198	»	»	.....	0,810

Le liquide obtenu en mélangeant les dissolutions M et K, et qui renferme les éléments de 1^{mol} d'acide iodique et de 1^{mol} de sulfate neutre de soude dans 8^{lit} d'eau, se congèle à —0,772.

On a donc

$$x(0,626 + 0,882) + (1-x)(0,820 + 0,810) = 0,772 \times 2,$$

d'où l'on tire

$$x = 0,704.$$

Ainsi, *lorsqu'on fait agir* 1^{mol} *d'acide iodique sur* 1^{mol} *de sulfate neutre de soude en dissolution étendue, les deux tiers de l'acide restent en liberté.*

Ce fait, tout en prouvant que l'acide iodique est plus fort que l'acide acétique montre qu'il est bien plus faible que l'acide azotique. L'acide acétique en effet, est sans action sur le sulfate de soude et l'acide décompose ce sel à moitié (*Mécanique chimique,* ibid.).

Le tout se passe ici conformément aux indications de la théorie thermique. La quantité de chaleur produite par la neutralisation de la soude au moyen de l'acide iodique est un peu plus grande qu'avec l'acide azotique, tous les corps étant dissous; mais il en est tout autrement des quantités de chaleur qui se produisent par la réaction des corps sup-

posés tous à l'état solide. Alors, en effet (*Mécanique chimique*, t. II, p. 365), on a

Azotate de potasse.....	42,6
Iodate de potasse.....	31,5

L'infériorité notable de cette dernière quantité fait prévoir la décomposition, au moins très avancée, de l'iodate par l'acide azotique, décomposition que nous venons de constater par expérience.

ACIDE PHOSPHOREUX ET ACIDE CHLORHYDRIQUE EN PRÉSENCE DE LA POTASSE.

Lorsque l'on fait agir 1^{mol} d'acide phosphoreux sur 1^{mol} de chlorure de potassium en dissolution étendue, une fraction x de cet acide reste en liberté, et la composition du mélange est exprimée comme il suit :

$$x(H^2,PhO^3H + KCl) + (1-x)\left(\frac{K^2,PhO^3H}{2} + \frac{H^2,PhO^3H}{2} + HCl\right).$$

Les dissolutions de ces divers composés présentent les abaissements suivants du point de congélation :

O.	1^{mol} de H^2,PhO^3H	ou	82^{gr}	dans 1^{lit} d'eau.....	$2^{o},32$
P.	1^{mol} de KCl	ou	74,5	»	3,28
Q.	1^{mol} de K^2,Ph^3H	ou	158	»	3,98
R.	1^{mol} de HCl	ou	36,5	»	3,67

Le liquide obtenu en mélangeant les dissolutions O et P renferme les éléments de 1^{mol} d'acide phosphoreux et de 1^{mol} de chlorure de potassium dans 2^{lit} d'eau. Il se congèle à $-2^{o},962$.

On a donc

$$x(2,32 + 3,28) + (1-x)\left(\frac{3,98}{2} + \frac{2,32}{2} + 3,67\right) = 2,962 \times 2,$$

équation qui donne

$$x = 0{,}75.$$

Ainsi, *les $\frac{75}{100}$ de l'acide phosphoreux sont mis en liberté lorsqu'on fait agir sur le phosphite de potasse une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour saturer la base.*

ACIDE ARSÉNIEUX ET ACIDE SULFURIQUE EN PRÉSENCE DE LA SOUDE.

Lorsqu'on fait agir 1^{mol} d'acide arsénieux sur 1^{mol} de sulfate neutre de soude, une fraction x de molécule d'acide arsénieux reste en liberté et le mélange présente la composition suivante :

$$x(Na^2,SO^4 + 2\,AsO^3H^2,H) + (1-x)(Na,H,SO^4 + AsO^3H^2,Na + AsO^3H^2,H).$$

Les dissolutions des composés qui figurent dans cette formule présentent les abaissements du point de congélation ci-après :

S.	1^{mol} de AsO^3,H^3	ou 126^{gr}	dans 2^{lit} d'eau.....		0,90 (1)
T.	2^{mol} de NaH^2,AsO^3	ou 296	»	.....	2,79
U.	1^{mol} de H^2,SO^4	ou 98	»	.....	1,99
V.	1^{mol} de Na,H,SO^4	ou 120	»	.....	1,70
W.	1^{mol} de Na^2,SO^4	ou 143	»	.....	1,76

Le liquide obtenu en mélangeant les dissolutions T et U renferme les éléments de 1^{mol} d'acide sulfurique et de 2^{mol} d'arséniate de soude Na,H^2AsO^3, dans 4^{lit} d'eau. Son

(1) Ce nombre a été calculé sachant que 1^{gr} d'acide arsénieux amorphe, dissous à chaud dans 100^{gr} d'eau, produit un abaissement de $0°,182$ dans le point de congélation.

point de congélation est — 1°,772. On a donc

$$x(1{,}76 + 0{,}90 \times 2) + (1 - x)\left(1{,}70 + \frac{2{,}79}{2} + 0{,}90\right) = 1{,}772 \times 2,$$

d'où

$$x = 1{,}04.$$

Cette valeur de x, plus grande que l'unité, indique soit une erreur expérimentale, soit une variation de l'abaissement de l'acide arsénieux, suivant l'état de ce corps dans les dissolutions, soit une réaction de nature particulière, non prévue dans la formule ci-dessus. Cette question réclamerait des recherches plus complètes. Je ne les ai pas faites, parce qu'elles ne sont pas nécessaires au but que je poursuis. Malgré l'erreur évidente dont est entachée la valeur de x, on voit très bien que cette valeur doit être voisine de l'unité et que, par conséquent, *tout l'acide arsénieux est mis en liberté.*

Il est hors de doute, d'ailleurs, que l'acide arsénieux est un acide très faible, incapable de décomposer les carbonates, de se combiner avec de l'ammoniaque et, à plus forte raison, de lutter avec aucun des acides qui figurent au Tableau de la page 100.

ACIDE ARSÉNIQUE ET ACIDE CHLORHYDRIQUE OPPOSÉS EN PRÉSENCE DE LA POTASSE.

L'étude du partage de la potasse entre l'acide arsénique et l'acide chlorhydrique, opposés molécule à molécule, présente un intérêt particulier. L'acide arsénique est, en effet, un des acides les plus énergiques du deuxième groupe et, s'il est déplacé par l'acide chlorhydrique, on pourra supposer, avec beaucoup de vraisemblance, que tous les autres acides du même groupe le sont également. Les résultats obtenus présenteront d'ailleurs un haut degré d'exactitude, puisque les composés qui entrent ici en jeu

dans les réactions sont très solubles, faciles à obtenir purs et à doser.

Dans une *première expérience,* j'ai fait agir 1^{mol} d'acide arsénique sur 1^{mol} de chlorure de potassium en dissolution étendue. Si x désigne la fraction de molécule d'acide arsénique qui reste en liberté, la composition du mélange est exprimée comme il suit :

$$x(KCl + H^3, AsO^4) + (1 - x)(K, H^2, AsO^4 + HCl).$$

Les abaissements du point de congélation de ces corps sont :

X.	1^{mol} de KCl	ou	$74^{gr},5$	dans 2^{lit} d'eau	$1^{o},64$
Y.	1^{mol} de H^3, AsO^4	ou	142	»	$1^{o},15$
Z.	1^{mol} de K, H^2, AsO^4	ou	180	»	$1^{o},53$
AB.	1^{mol} de HCl	ou	36,5	»	$1^{o},83$

Le liquide obtenu en mélangeant les dissolutions X et Y renferme les éléments de KCl et de H^3, AsO^4, dans 4^{lit} d'eau. Il présente un abaissement du point de congélation égal à $1^{o},420$.

On a donc

$$x(1,64 + 1,15) + (1 - x)(1,53 + 1,83) = 1,420 \times 2.$$

équation d'où l'on tire

$$x = 0,947,$$

ce qui prouve que les $\frac{95}{100}$ de l'acide arsénique restent en liberté.

Dans une *seconde expérience,* j'ai mélangé les dissolutions Z et AB, et j'ai ainsi obtenu un liquide renfermant, dans 4^{lit} d'eau, les éléments de K, H^2, AsO^4 et de HCl. Ce mélange s'est congelé à $-1^{o},400$.

Introduisant cette donnée dans l'équation précédente, à la place de $1,420$, on trouve

$$x = 0,973.$$

Les résultats de ces deux expériences sont très rapprochés, bien que les causes d'erreur y soient complètement différentes. Leur moyenne est

$$x = 0{,}960.$$

Ainsi, *les* $\frac{96}{100}$ *de l'acide arsénique sont complètement chassés de l'arséniate de potasse, par une quantité d'acide chlorhydrique capable de saturer la base.*

Ce résultat surprend peut-être un peu, au premier abord, parce qu'il montre que l'acide arsénique, qui a tant d'analogie avec l'acide phosphorique, est cependant beaucoup plus faible que lui; mais il est conforme aux prévisions de la théorie thermique, fondées sur la comparaison des quantités de chaleur produites dans la réaction entre corps solides :

Acide hydraté sol. + base hyd. sol. = sel sol. + eau sol.

Dans ces conditions,

La formation de l'arséniate de potasse K, H^2AsO^4, dégage. $32^{cal},6$
La formation de l'azotate de potasse K, AzO^3, dégage... $42^{cal},2$

quantités très inégales.

L'acide azotique doit donc chasser l'acide arsénique de ses sels alcalins.

Or, on sait par les expériences de M. Berthelot que les acides azotique et chlorhydrique sont d'une égale énergie, en présence des bases alcalines.

CONCLUSIONS.

Il résulte des expériences relatées dans ce Mémoire que les acides sulfureux, iodique, phosphoreux, arsénieux, arsénique, sont à peu près complètement chassés de leurs sels alcalins par les acides chlorhydrique ou azotique, employés en quantité suffisante pour saturer la base. Ces ré-

sultats, réunis à ceux qui ont été obtenus par M. Berthelot, et que j'ai rappelés en commençant, prouvent ce qui suit :

Dans la liste des seize acides pour lesquels j'ai trouvé un abaissement de congélation anormal, il n'en est pas un seul qui ne soit à peu près complètement chassé de ses sels alcalins, par les acides chlorhydrique ou azotique.

Il faudrait maintenant examiner si tous les acides, qui possèdent l'abaissement moléculaire normal, comme les acides chlorhydrique et azotique, sont, comme eux, capables de chasser de leurs sels alcalins tous les acides du deuxième groupe. On serait ainsi conduit à une nouvelle série d'expériences analogues à celles qui ont été exposées dans ce Mémoire et dans le précédent. Ces expériences ne présenteraient d'ailleurs d'autre difficulté particulière que de coûter fort cher, puisqu'elles exigeraient, pour la plupart, la mise en œuvre de produits rares. Mais cette difficulté est assez sérieuse pour m'avoir arrêté, jusqu'à présent. J'ajoute que ces expériences ne sont pas indispensables.

La formation des chlorure, bromure, iodure de potassium solides, au moyen des acides gazeux agissant sur la potasse solide, dégage à peu près la même quantité de chaleur; s'il y a quelques différences, elles sont en faveur des effets thermiques produits par les acides bromhydrique et iodhydrique. Ces derniers acides doivent donc, suivant toute probabilité, chasser tous les acides du second groupe de leurs sels alcalins, aussi bien que l'acide chlorhydrique.

La neutralisation de 1^{mol} de potasse par 1^{mol} d'acide azotique, sulfurique ou phosphorique, dans des conditions comparables (c'est-à-dire acide solide, sel solide) correspond à peu près à la même quantité de chaleur; ils sont donc à peu près d'égale énergie, du moins lorsqu'on ne fait agir qu'une seule molécule de potasse sur 1^{mol} de chacun d'eux.

En ce qui concerne les acides chlorique, perchlorique,

sélénieux, sélénique, fluosilicique, les données thermiques sont incomplètes et ne permettent aucune conclusion certaine ; mais il n'y a pas de raison de croire qu'aucun d'eux soit moins énergique que l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique.

En résumé, rien n'indique que, parmi les acides qui présentent l'abaissement moléculaire normal de congélation, il y en ait un seul dont l'affinité pour les bases alcalines soit inférieure à celle de l'acide chlorhydrique, et surtout inférieure au point de le rendre incapable d'éliminer, comme lui, de leurs sels alcalins, tous les acides qui présentent l'abaissement moléculaire anormal.

On peut donc dire, en terminant :

Au point de vue de l'abaissement qu'ils produisent dans le point de congélation de l'eau, les acides (comme tous les autres corps) *se partagent en deux groupes : ceux qui présentent l'abaissement moléculaire normal de congélation, en moyenne* 40, *et ceux qui présentent l'abaissement anormal, en moyenne* 20.

Les acides qui présentent l'abaissement moléculaire normal de congélation sont très énergiques, et d'une force comparable à celle des acides chlorhydrique et azotique.

Les acides qui présentent l'abaissement moléculaire anormal de congélation sont relativement faibles; ils peuvent tous être chassés presque complètement de leurs sels alcalins en dissolution étendue, par les acides chlorhydrique et azotique employés en quantité suffisante pour saturer la base.

Il y a donc, évidemment, une corrélation étroite entre l'affinité que les différents acides manifestent pour les bases alcalines et l'abaissement qu'ils déterminent dans le point de congélation de l'eau.

SUR LE POINT DE CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS ALCALINES;

PAR M. F.-M. RAOULT.

Après avoir déterminé le point de congélation des dissolutions acides (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 4 juin 1883), je me suis occupé, au même point de vue, des dissolutions alcalines. Les dissolutions employées ont été, comme toujours, normales ou demi-normales, toutes les fois que le degré de solubilité des bases l'a permis. La méthode expérimentale et les instruments sont restés les mêmes. Malgré tout, je n'ai pu parvenir au même degré d'exactitude qu'avec les acides. Pour multiplier suffisamment les expériences, j'ai en effet été obligé d'opérer sur un certain nombre de bases, les unes peu solubles, les autres rares et difficiles à obtenir à l'état de pureté. Outre cela, il s'est présenté une cause d'erreur qui n'avait pas lieu non plus avec les acides : je veux parler de l'absorption de l'acide carbonique de l'air par les dissolutions alcalines, absorption qui produit toujours une diminution plus ou moins considérable dans l'abaissement moléculaire du point de congélation. En effet, lorsque le carbonate formé est insoluble, il précipite une partie de la base et l'empêche d'agir sur le point de congélation; lorsque le carbonate est soluble, il agit bien encore, mais seulement pour produire la moitié de l'effet des bases qu'il renferme. Cela tient à ce que le nombre des molécules du carbonate n'est que la moitié de celui des molécules de bases monoatomiques combinées à l'acide carbonique. Toutes ces causes d'erreur empêchent de considérer les résultats obtenus comme exacts à plus de $\frac{1}{20}$ près

quoi qu'il en soit, je les rapporte dans le Tableau suiva tels que l'expérience les a donnés.

Bases. (Premier groupe).	Formules.	Poids moléculaires M.	Abaissements du point de congélation dû à 1^{gr} de base dans 100^{gr} d'eau A.
Hydrate de baryum.....	BaH^2O^2	171	0,290
» de strontium....	StH^2O^2	121,5	0,396
» de calcium.....	CaH^2O^2	74	0,648
» de lithium.....	LiHO	24	1,558
» de sodium.....	NaHO	40	0,905
» de potassium....	KHO	56	0,630
» de thallium.....	TlHO	221	0,150
» de cœsium.....	CsHO	149,6	0,237
» de rubidium.....	RbHO	102,4	0,360
Hydrate de tétraméthylammonium.....	$AzC^4H^{13}O$	91	0,404
Hydrate de triméthyléthylammonium.....	$AzC^5H^{15}O$	105	0,353
(Deuxième groupe).			
Ammoniaque.....	AzH^3	17	1,117
Méthylamine.....	$AzCH^5$	31	0,638
Triméthylamine.....	AzC^3H^9	59	0,342
Ethylamine.....	AzC^2H^7	45	0,411
Propylamine.....	AzC^3H^9	59	0,312
Aniline..... ...	AzC^6H^7	93	0,164
Nicotine.....	$Az^2C^{10}H^{14}$	162	0,124

Rüdorff (*Pogg. Ann.*, t. CXIV) a déterminé avant l le point de congélation des dissolutions étendues de tasse, de soude et d'ammoniaque. Les nombres trouvés cet habile observateur conduisent aux abaissements m culaires suivants :

Hydrate de potasse....	34,5
» de soude.....	34,5
Ammoniaque.....	18,7

L'écart qu'on observe entre ces nombres et ceux que j'ai donnés plus haut ne dépasse pas $\frac{1}{20}$. Il peut s'expliquer par une différence dans le degré de concentration des liqueurs mises en expérience et, surtout, par une absorption plus ou moins grande d'acide carbonique.

Les nombres du Tableau ci-dessus montrent que, conformément à la loi générale que j'ai établie (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 27 novembre 1882), *les bases solubles se partagent en deux groupes : l'un qui présente un abaissement moléculaire compris entre* 33 *et* 48, *moyenne* 39; *l'autre compris entre* 16 *et* 20, *moyenne* 19, *nombre sensiblement moitié du précédent*.

Déjà les acides nous ont offert un résultat pareil (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 4 juin 1883), et il est très curieux de voir que les moyennes 39 et 19, relatives aux bases, ne diffèrent pas sensiblement des moyennes 40 et 20, qui se rapportent aux acides. Les écarts des nombres qui figurent dans chacun des deux groupes sont, toutefois, notablement plus grands pour les bases que pour les acides. J'ai déjà dit comment, en ce qui concerne les bases, des erreurs notables peuvent résulter soit de l'impureté des produits rares, soit de l'absorption de l'acide carbonique. Toutefois, les valeurs élevées et presque égales entre elles des abaissements moléculaires, qui se rapportent aux bases biatomiques, ne peuvent s'expliquer ainsi, et peut-être y aurait-il lieu d'établir deux divisions dans le premier groupe des bases : l'une comprenant les hydrates des métaux biatomiques dont l'abaissement moléculaire est voisin de 48; l'autre comprenant les hydrates des métaux monoatomiques dont l'abaissement moléculaire est voisin de 35.

§ I.

J'ai fait remarquer ailleurs (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 4 juin 1883) qu'il existe une corrélation entre l'énergie des acides et l'abaissement moléculaire de congélation qu'ils déterminent dans l'eau. Une relation toute pareille existe pour les bases, comme on va le voir par ce qui suit.

M. Berthelot (*Méc. chim.*, Livre V, Chap. VI) a montré le premier que la soude déplace complètement l'ammoniaque et l'aniline de leurs sels en dissolution étendue. M. Menschutkine (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* des 29 janvier et 5 février 1883) a trouvé que la soude et la potasse chassent presque entièrement l'ammoniaque, la méthylamine, l'éthylamine, la triéthylamine, l'aniline de leurs sels en dissolution dans l'alcool faible. J'ai reconnu moi-même (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 26 février 1883) que la soude déplace complètement l'ammoniaque et la triméthylamine de leurs chlorhydrates en solution aqueuse étendue. Enfin, c'est un fait bien connu et utilisé dans la méthode de Stass, que la potasse déplace tous les alcaloïdes. Il est donc prouvé, par les observations publiées jusqu'à ce jour, que la potasse et la soude déplacent à peu près complètement, de leurs sels en dissolution étendue, toutes les bases du deuxième groupe, c'est-à-dire les bases qui présentent l'abaissement anormal du point de congélation.

Toutes les bases du premier groupe se comportent-elles, à ce point de vue, comme la potasse et la soude ? Pour répondre à cette question, j'ai opposé à l'ammoniaque, en présence des acides chlorhydrique et iodhydrique, diverses bases telles que les hydrates de baryum, de rubidium, de triméthyléthylammonium, qui se rapportent à des types différents du premier groupe; et j'ai cherché, par la mé-

thode de congélation déjà décrite (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 26 février 1883), comment l'acide se partage entre les deux bases. Le détail des expériences est exposé ci-après.

§ II. — *Partage de l'acide chlorhydrique entre la baryte et l'ammoniaque.*

Dans une dissolution renfermant 1^{mol} de chlorure de baryum, j'introduis 2^{mol} d'ammoniaque, c'est-à-dire une quantité d'ammoniaque capable de saturer l'acide du sel. Si x représente la fraction de molécule d'ammoniaque qui reste libre dans la liqueur, la réaction peut être exprimée par la formule suivante :

$$BaCl^2 + 2AzH^4, HO = x(BaCl^2 + 2AzH^4, HO) + (1-x)(BaH^2O^2 + 2AzH^4Cl).$$

Pour déterminer x, on a les données suivantes :

			Abaissements du point de congélation.
			o
A.	1^{mol} de $BaCl^2$	dans 2^{lit} d'eau	2,42
B.	2 de AzH^3	»	1,97
C.	2 de AzH^3, HCl	»	3,40
D.	$\frac{1}{5}$ de BaH^2O^2	»	0,52

Ce dernier résultat conduit au suivant :

1^{mol} de BaH^2O^2 dans 2^{lit} d'eau : $0{,}52 \times 5$ ou.....	2°,60
(Le peu de solubilité de l'hydrate de baryte à froid n'aurait pas permis d'opérer directement sur une dissolution aussi concentrée).	
E. — Mélange des dissolutions A et B.....	2°,20
Si les composés qui figurent dans ce mélange n'étaient dissous que dans 2^{lit} d'eau, l'abaissement serait double, c'est-à-dire $2{,}20 \times 2$ ou.....	4°,40

Exprimons maintenant que l'abaissement du mélange, rapporté à 2^{lit} de dissolvant, est la somme des abaissements partiels produits dans le même volume d'eau, et il vient

$$x(2,42+1,97)+(1-x)(2,60+3,40)=4,40,$$

équation d'où l'on tire

$$x=0,99.$$

Ainsi les $\frac{99}{100}$, c'est-à-dire la totalité de l'ammoniaque restée en liberté dans le mélange. Donc, si l'on oppose équivalent à équivalent la baryte et l'ammoniaque en présence de l'acide chlorhydrique, la baryte s'empare de la totalité de l'acide et l'ammoniaque reste libre.

§ III. — *Partage de l'acide chlorhydrique entre l'oxyde de rubidium et l'ammoniaque.*

La réaction qui se produit lorsqu'on dissout, dans une même masse d'eau, 1^{mol} de chlorure de rubidium et 1^{mol} d'ammoniaque, est exprimée par la formule suivante :

$$\mathrm{RbCl+AzH^4O,HO}$$
$$=x(\mathrm{RbCl+AzO^4O,HO})+(1-x)(\mathrm{RbHO+AzH^4Cl}),$$

dans laquelle x représente la fraction de molécule d'ammoniaque restée libre.

L'expérience donne

	Abaissements du point de congélation.
	o
A. 1^{mol} de RbCl dans 2^{lit} d'eau.....	2,24
B. 1^{mol} de AzH^3 »	0,99
C. 1^{mol} de RbHO »	1,84
D. 1^{mol} de AzH^4Cl »	1,72
E. Mélange de A et de B.....	1,63
Même mélange, l'eau dissolvante étant supposée réduite à 2^{lit} (par calcul). $1,63\times 2$ ou.....	3,26

On peut donc écrire

$$x(2,24+0,99)+(1-x)(1,84+1,72)=3,26;$$

d'où l'on tire

$$x=0,91.$$

Donc les $\frac{91}{100}$ de l'ammoniaque restent à l'état de liberté dans le mélange. En d'autres termes, l'oxyde de rubidium déplace complètement, ou à peu près, l'ammoniaque de son chlorhydrate en dissolution étendue.

§ IV. — *Partage de l'acide iodhydrique entre l'ammoniaque et l'oxyde de triméthyléthylammonium.*

J'ai préparé de l'iodure de triméthyléthylammonium en agitant une dissolution de triméthylamine pure avec de l'iodure d'éthyle, ajouté peu à peu et en prenant soin d'éviter une trop grande élévation de température. J'ai évaporé jusqu'à siccité dans le vide. Le produit a été pesé rapidement et dissous dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir un mélange renfermant 1^{mol} de sel pour 1^{lit} d'eau.

La réaction qui se produit lorsque l'on met en présence 1^{mol} d'ammoniaque et 1^{mol} d'iodure de triméthyléthylammonium, est exprimée par la formule suivante :

$$AzC^5H^{14},I+AzH^3,HO$$
$$=x(AzC^5H^{14},I+AzH^3,HO)+(1-x)(AzC^5H^{14},HO+AzH^4,I),$$

dans laquelle x représente la fraction de molécule d'ammoniaque restée libre. On a d'ailleurs :

	Abaissements du point de congélation.
	°
A. 1^{mol} de AzC^5H^{14},I dans 1^{lit} d'eau.....	3,44
B. 1^{mol} de AzH^3 »	1,97
C. 1^{mol} de AzC^5H^{14},HO »	3,71
D. 1^{mol} de AzH^4,I »	3,44
E. Mélange de A et de B.....	2,75

d'où, par le calcul,

Mélange de A et de B supposé réduit à 1^{lit} d'eau dissolvante $2,75 \times 2$ ou..... 5,50

On a donc, pour déterminer x, l'équation suivante :

$$x(3,44+1,97)+(1-x)(3,71+3,44)=5,50,$$

d'où l'on tire

$$x=0,94.$$

Ainsi, les 94 centièmes de l'ammoniaque restent libres, dans un mélange à équivalents égaux d'ammoniaque et d'iodure de triméthyléthylammonium. C'est-à-dire que l'hydrate de triméthylammonium décompose complètement, ou à peu près, l'iodhydrate d'ammoniaque.

§ V.

Les expériences qui précèdent me paraissant assez nombreuses et variées pour autoriser une conclusion générale, je n'ai pas cru devoir les multiplier davantage. Elles prouvent que *toutes les bases du premier groupe chassent, à peu près complètement, toutes les bases du deuxième groupe de leurs sels en dissolution étendue.* J'ai démontré que le même fait se produit avec les acides (*loc. cit.*). On peut donc résumer tout ce que j'ai dit, relativement aux dissolutions acides et alcalines, de la manière suivante :

Les acides et les bases se partagent assez nettement en deux groupes : le premier comprend ceux de ces composés qui produisent l'abaissement moléculaire normal de congélation, voisin de 40 ; le second comprend les acides et les bases qui ne produisent que l'abaissement moléculaire anormal, voisin de 20°.

Les bases du premier groupe sont toutes des bases fort analogues à la potasse, et elles sont capables,

comme elle, de déplacer de leurs chlorures toutes les bases du deuxième groupe.

Les acides du premier groupe sont tous des acides forts comme l'acide chlorhydrique et ils sont, comme lui, capables de déplacer de leurs sels alcalins tous les acides du deuxième groupe.

Les bases et les acides du deuxième groupe sont donc *faibles* par rapport aux bases et aux acides du premier groupe, et, à part de rares exceptions, ils rentrent en effet dans la catégorie des *bases faibles* et des *acides faibles*, tels que les a définis M. Berthelot (*Méc. chim.*, Livre IV, Chap. VIII).

J'ai fait remarquer antérieurement que tous les composés organiques non salins produisent l'abaissement moléculaire anormal, voisin de 20°. Nous voyons ici que les hydrates d'ammonium font exception à cette règle et qu'ils présentent l'abaissement moléculaire normal, comme la potasse, dont ils se rapprochent d'ailleurs par leur énergie. C'est la seule exception que j'aie encore observée à la règle en question.

Les acides et les bases de nature organique, à l'exception des ammoniums hydratés, sont donc des acides faibles et des bases faibles, comparativement aux acides et aux bases du premier groupe. Conséquemment, tous les acides organiques peuvent être chassés de leurs sels alcalins en dissolution aqueuse par les acides minéraux forts et, en particulier, par l'acide chlorhydrique; toutes les bases organiques, à l'exception des hydrates d'ammonium, peuvent être chassées de leurs chlorures étendus par les bases minérales fortes et, en particulier, par la potasse.

Ce résultat, qui n'est d'ailleurs que la généralisation des observations faites par M. Berthelot, présente évidemment un grand intérêt pratique; mais je ne crois pas qu'on doive s'en préoccuper beaucoup au point de vue de la théorie des phénomènes de congélation. En effet, la corré-

lation qne nous remarquons ici entre l'énergie des acides et des bases et l'abaissement moléculaire qu'ils déterminent dans le point de congélation de l'eau ne s'observent pas avec tous les dissolvants. Il en existe beaucoup pour lesquels le point de congélation est notablement plus abaissé par les acides faibles que par les acides forts; tel est, par exemple, l'acide acétique, dans lequel les acides forts, comme les acides sulfurique et chlorhydrique, ne produisent que la moitié de l'abaissement moléculaire causé par les acides faibles, comme les acides benzoïque et phénique (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* 27 novembre 1882). De l'ensemble des expériences que j'ai faites avec d'autres dissolvants que l'eau, et qui seront exposées plus tard en détail, il résulte que les acides et les bases qui y déterminent le plus grand abaissement moléculaire de congélation sont ceux qui paraissent avoir pour le dissolvant le plus d'affinité. Si, dans l'eau, les acides et les bases les plus énergiques sont ceux qui produisent le plus grand abaissement moléculaire, c'est qu'ils sont aussi ceux qui ont le plus d'affinité pour ce dissolvant, comme le prouvent les phénomènes thermiques (Berthelot, *Méc. chim.*) qui accompagnent la dilution. En vertu de cette affinité, les acides forts et les bases fortes se désagrègent complètement en se dissolvant dans l'eau. Les acides faibles et les bases faibles, pour une raison contraire, ne s'y désagrègent pas tout à fait; et il suffit d'admettre que leurs molécules chimiques restent pour la plupart soudées deux à deux pour expliquer pourquoi l'abaissement moléculaire qu'ils produisent n'est que la moitié de l'abaissement normal de congélation; car, ainsi que je l'ai démontré ailleurs (*Comptes rendus,* 27 novembre 1882), l'abaissement du point de congélation est proportionnel au nombre des molécules physiques de toute nature dissoutes dans un poids constant de dissolvant.

QUELQUES OBSERVATIONS SUR LES RAPPORTS DE L'ÉLECTRICITÉ AVEC L'ESPACE D'AIR RARÉFIÉ;

PAR M. E. EDLUND.

Des observations qui ont été faites jusqu'à ces derniers temps sur la marche de l'électricité à travers des gaz raréfiés, on a tiré la conclusion que la conductibilité des gaz augmente avec la raréfaction jusqu'à ce que celle-ci ait atteint une certaine limite. Cette limite dépassée, la conductibilité commence à diminuer, si la raréfaction continue, de sorte qu'enfin le vide absolu peut être considéré comme totalement non conducteur. Ces observations ont en général été faites en raréfiant, par le moyen d'une pompe aspirante, ou à l'aide d'un autre procédé, l'air dans un vase en verre où étaient soudées deux électrodes de platine ou d'un autre métal, et en essayant ensuite de faire passer l'électricité par le gaz raréfié. Si l'on examine toutes ces expériences, faites à des époques différentes, et si on les compare critiquement entre elles, on verra toutefois qu'elles ne militent nullement en faveur de ce que, comme on l'a prétendu jusqu'ici, la conductibilité des gaz atteint son maximum à une certaine raréfaction donnée, pour diminuer ensuite si la raréfaction continue. Il y a tout lieu d'admettre au contraire que la conductibilité augmente incessamment jusqu'à l'extrême limite de raréfaction qu'il soit possible d'atteindre, et que par suite le vide absolu doit être un bon conducteur. En effet, la marche de l'électricité à travers un gaz raréfié ne dépend pas exclusivement de la conductibilité plus ou moins grande du gaz, mais aussi, à un degré essentiel, de la facilité plus ou moins considérable avec laquelle l'électricité est à même de passer des électrodes au gaz, ou *vice versa*. Il existe

donc un obstacle à la propagation de l'électricité à la surface limitrophe du gaz et des électrodes. Correctement interprétées, les expériences qui ont été faites jusqu'ici montrent que cet obstacle augmente incessamment avec la raréfaction, tandis que la résistance du gaz subit une diminution tout aussi incessante. C'est ce que j'ai déjà essayé de démontrer dans un précédent travail (1).

L'obstacle que l'électricité subit au passage des électrodes au gaz, ou *vice versa*, ne consiste pas en une résistance électrique dans le sens ordinaire de ce terme, mais en une force électromotrice agissant en sens inverse du courant électrique. Des observations directes, datant d'expériences plus récentes (2), ont fait voir que cette force inverse augmente incessamment à mesure que s'accroit la raréfaction du gaz, et oppose par suite une résistance augmentant avec la raréfaction au passage de l'électricité. Or, la force électromotrice en question n'est rien autre que celle dont j'ai démontré il y a plusieurs années la présence dans l'arc voltaïque aussi bien que dans l'étincelle électrique (3).

Quoique l'existence de cette force ait été niée d'abord par quelques physiciens qui n'avaient pas eu ou qui avaient négligé l'occasion d'examiner à fond les preuves fournies par moi, mais n'en ont pas moins cru pouvoir en juger la valeur, elle a cependant réussi à être généralement reconnue dans ces derniers temps, sans qu'elle ait eu besoin d'appeler de nouvelles démonstrations à son secours.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIV, p. 199; 1881. — *Phil. Mag.*, t. XIII, p. 1; 1882. — *Wied. Annalen*, t. XV, p. 514; 1882.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVII, p. 114; 1882. — *Phil. Mag.*, t. XV; 1883.

(3) *Bulletin* (Ofversigt) *des Travaux de l'Acad. des Sciences de Suède pour* 1867 *et* 1868. — *Pogg. Ann.*, t. CXXXI et CXXXIV. — *Phil. Mag.*, 4e série, t. XXXVII. — *Ann. de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIII, p. 449, et t. XV, p. 479.

La question de savoir si le vide est ou n'est pas un conducteur de l'électricité offrant une importance toute spéciale non seulement au point de vue théorique, mais aussi pour l'explication correcte de plusieurs des phénomènes de la Physique cosmique, je donnerai, dans les pages qui suivent, quelques raisons nouvelles démontrant la justesse des résultats auxquels je suis arrivé dans les Mémoires mentionnés plus haut. Des expériences d'une nature semblable à celles qui seront indiquées ci-après ont, sans doute, été faites auparavant par d'autres physiciens; mais, comme elles ne l'ont pas été d'une manière propre à mettre leur force probante en plein relief, il ne sera pas superflu de prendre encore une fois leur importance en considération.

C'est un fait connu que le courant d'un appareil d'induction de Ruhmkorff est incapable de traverser la distance, même insignifiante, qui sépare deux électrodes de platine soudées dans un tube de verre où l'air a été suffisamment raréfié. Si l'on fait entrer au contraire un peu plus d'air dans le tube, le courant passe avec facilité d'une électrode à l'autre. La question se posera maintenant comme suit : La raison pour laquelle le courant ne passe pas à une raréfaction très forte doit-elle être cherchée dans la circonstance que la résistance dans l'air fortement raréfié est trop considérable, ou est-elle due à ce que l'obstacle au passage de l'électricité des électrodes à l'air, ou *vice versa*, augmente avec la raréfaction? On doit pouvoir obtenir une réponse claire et positive à cette question, si, à l'aide d'une force électromotrice qui n'est pas plus grande que celle de l'appareil de Ruhmkorff, on cherche à produire directement un courant électrique dans le tube même, sans se servir d'électrodes. Si l'on réussit à provoquer de la sorte un courant dans l'air fortement raréfié, cet air devra alors être bon conducteur électrique, et il faudra attribuer

la raison que le courant de l'appareil d'induction de Ruhmkorff ne peut pas passer, à l'obstacle existant au passage de l'electricité, entre les électrodes et l'air fortement raréfié.

Première expérience. — Un tube de verre, de la forme que reproduit la figure ci-contre, long de 300^{mm}, d'un diamètre extérieur de 16^{mm}, et muni de deux fils de platine *a* et *b*, entre les

extrémités desquels la distance n'était que de 3^{mm}, fut mis par son bout le plus étroit *fe* en communication avec la pompe pneumatique à mercure. En *c* et *d* deux feuilles d'étain entouraient le tube, sans être en communication avec les électrodes.

Le courant provenait d'un grand appareil d'induction de Ruhmkorff, actionné par deux éléments de Bunsen. Les fils conducteurs de l'appareil étaient alternativement reliés, une fois avec les électrodes et la seconde avec les feuilles d'étain. Il va de soi que, dans ce dernier cas, le courant de l'appareil d'induction ne pouvait entrer dans le tube : son seul effet était de charger, aux moments de la rupture et de la fermeture du courant inducteur, l'une des feuilles d'étain d'électricité positive et l'autre d'électricité négative, charges qui disparaissaient ensuite tout aussi rapidement. Ces charges et ces décharges incessantes des feuilles d'étain à l'extérieur du tube produisaient dans celui-ci, après que l'air avait été suffisamment raréfié, des courants induits trahissant leur présence par la lumière qu'ils émettaient. Cette expérience, faite comme toutes les autres, dans une chambre obscure, donna les résultats suivants :

Pression de l'air dans le tube.	
mm	
531.....	Chaque rupture du courant inducteur produisit une étincelle entre *a* et *b*, mais aucune lumière d'induction ne fut visible dans le tube entre *c* et *d*.
355.....	Mêmes résultats.
216.....	Comme auparavant, sauf que l'étincelle entre *a* et *b* commença à devenir plus brillante.
166.....	On ne voit pas encore de lumière d'induction entre *c* et *d*; l'étincelle entre *a* et *b* devient en revanche très brillante.
104.....	
58.....	
36.....	
1.....	La lumière d'induction entre *c* et *d* commence à se montrer, et l'étincelle entre *a* et *b* brille avec une intensité encore plus grande.
0,12....	La lumière d'induction entre *c* et *d* plus forte qu'auparavant. Au passage du courant entre *a* et *b*, le tube entier s'illumine.
0,017...	A peu près comme dans l'expérience précédente.
0,004...	Le courant passe encore entre *a* et *b*, mais avec une lumière plus faible. Lumière intense d'induction entre *c* et *d*.
0,00036.	L'étincelle entre *a* et *b* ne se montre que de temps à autre; le tube est le plus souvent obscur à de longs intervalles. La lumière d'induction entre *c* et *d* est, par contre, continue et très intense.

Si, maintenant, l'on prend d'abord en considération les phénomènes qui se présentent à la charge et à la décharge des feuilles d'étain, on voit que, dans le cas où l'air offre une densité relativement supérieure, correspondant, par exemple, à 36^{mm} ou au delà, il ne se produit pas dans le tube de courants d'induction appréciables. Il s'en trahit, par contre, sous la forme d'une forte

lumière d'induction quand la pression est de 1^{mm} et qu'elle descend de là jusqu'à $0^{mm},00036$. La force électromotrice d'induction restant la même sans aucune modification, cela doit dépendre exclusivement de l'amélioration de la conductibilité de l'air à mesure que la raréfaction de ce dernier augmente, ce qui a lieu jusqu'au maximum de raréfaction qu'il soit possible d'obtenir par le moyen de la pompe pneumatique à mercure. Si, par contre, on observe la forme que revêt le phénomène quand on fait entrer, par l'intermédiaire des électrodes de platine, le courant de l'appareil d'induction dans le tube, on constate que le courant franchit avec facilité la distance entre les électrodes, lorsque la pression comporte une atmosphère ou moins d'une atmosphère, jusqu'à ce qu'elle descende à $0^{mm},004$, chiffre où la résistance devient assez grande pour affaiblir sensiblement le courant, après quoi elle continue à augmenter si l'on poursuit la raréfaction, de sorte qu'à une pression de $0^{mm},00036$, le courant ne peut qu'exceptionnellement franchir la distance séparant les électrodes, quoique cette distance ne s'élève pas à plus de 3^{mm}. La résistance que le courant subit quand la pression n'est que de $0^{mm},00036$ doit donc être plus grande que lorsque la pression est plus élevée. Les deux séries donnent ainsi des résultats totalement opposés. Cela ne peut, selon moi, s'expliquer que par la présence, entre les électrodes et l'air, d'un obstacle à la propagation de l'électricité, et par la circonstance que cet obstacle croît avec la raréfaction de l'air, tandis qu'au contraire la résistance propre de l'air diminue quand on augmente la raréfaction. Cette expérience conduit donc au même résultat que mes recherches précédentes, suivant lesquelles il existe, à la surface limitrophe entre les électrodes et le gaz, une force électromotrice inverse, qui augmente incessamment avec la raréfaction du gaz.

Deuxième expérience. — Emploi du même tube qu'auparavant, mais avec cette différence que les feuilles d'étain entourant le tube étaient considérablement plus larges qu'à la première expérience.

Pression de l'air.	
mm 50.....	Étincelles continuellement visibles entre les électrodes *a* et *b*; par contre, aucune lumière d'induction entre les feuilles d'étain *c* et *d*.
3.....	Étincelles entre *a* et *b*; la lumière d'induction entre *c* et *d* commence à se montrer.
0,05....	L'étincelle entre *a* et *b* s'étend considérablement vers l'autre extrémité du tube. Forte lumière d'induction entre *c* et *d*.
0,011...	L'étincelle entre les électrodes *a* et *b* commence à diminuer et s'étend moins qu'auparavant. On obtient une magnifique lumière d'induction quand on relie les fils de l'appareil d'induction avec les feuilles d'étain *c* et *d*.
0,002...	L'étincelle entre *a* et *b* diminue ultérieurement, et commence à ne plus vouloir passer, mais la lumière entre *c* et *d* persiste à se montrer.
0,0003..	L'étincelle entre *a* et *b* ne passe que de temps à autre, mais la lumière entre *c* et *d* continue à se montrer avec un fort bel éclat.

Troisième expérience. — Je me servais dans cette expérience d'un tube de verre de 18^{mm} de largeur, ployé en forme de cercle, du diamètre de 155^{mm}, dans lequel deux électrodes de platine étaient soudées presque diamétralement en face l'une de l'autre. Du côté extérieur de l'anneau partait un tube de verre ouvert, au moyen duquel l'anneau pouvait s'adapter à la pompe pneumatique à mercure. De même que dans les expériences précédentes, le tube était entouré en deux endroits d'une feuille d'étain, sans communication avec les électrodes. Dès que l'air avait été raréfié jusqu'à un certain degré, le courant passait des deux côtés entre les électrodes, de sorte que le tube entier s'illuminait. Si, au contraire, les fils conducteurs de l'appareil étaient reliés aux feuilles d'étain, il ne se montrait pas encore de lumière d'induction. Quand la raréfaction avait été poussée à la limite maximum que

permettait la pompe, il était impossible au courant de passer entre les électrodes, tandis que le tube brillait dès que l'on retirait les fils conducteurs aux feuilles d'étain. Cette expérience confirme par conséquent les précédentes.

Un tube de Geissler appartenant à la collection d'instruments de Physique de l'Académie des Sciences, long de 300^{mm} et de 20^{mm} de diamètre, aux deux bouts duquel étaient soudées des électrodes de platine, était tellement vide, qu'il y avait impossibilité pour le courant de l'appareil d'induction de Ruhmkorff de se propager entre les deux électrodes, dont la distance réciproque était de 200^{mm}. Quand on entourait le tube de feuilles d'étain et que l'on reliait ces dernières aux fils de l'appareil d'induction, le tube commençait toutefois à projeter une vive lumière, due à la naissance des courants induits. Par suite, mêmes résultats qu'auparavant.

Quatrième expérience. — Le tube de verre mentionné dans les deux premières expériences fut ensuite employé de la manière suivante : l'air fut épuisé jusqu'à ce que le courant de l'appareil d'induction ne pût passer entre les électrodes. Dès que le tube eut été fermé, au moyen d'un robinet à fermeture hermétique, on le détacha de la pompe et on le rapprocha du conducteur sphérique d'une machine électrique du type ordinaire, tenue faiblement chargée. Quand on rapprochait ou qu'on éloignait rapidement le tube du conducteur, il brillait d'une lumière intense; mais, si on le tenait immobile ou si on lui faisait décrire un cercle autour du conducteur, aucune lumière n'apparaissait. Cela montre évidemment que c'était le courant d'induction, dans l'intérieur du tube, qui produisait la lumière; en effet, il ne se présentait jamais de courants d'induction dans le dernier cas, et alors il n'y avait pas non plus de lumière. On introduisit ensuite dans le tube assez d'air pour que la pression s'y élevât à environ 350^{mm}. Le courant de l'appareil d'induction produisait alors une étincelle entre les électrodes, mais on n'apercevait aucune lumière d'induction quand on rapprochait ou qu'on éloignait le tube du conducteur chargé. Dans cette expérience, le tube n'était entouré d'aucune feuille d'étain, et les parties des électrodes qui

se trouvaient en dehors étaient en outre couvertes d'un isolateur.

Des expériences correspondantes avec le tube annulaire fournirent les mêmes résultats.

Cinquième expérience. — Dans le premier tube mentionné, l'air fut raréfié jusqu'à ce que le courant de l'appareil d'induction ne pût plus passer de l'une des électrodes à l'autre. Si alors on frottait d'un coussinet convenable l'une des moitiés du tube, celui-ci commençait à s'illuminer dans son entier, montrant ainsi que l'électricité contenue dans son intérieur entrait en mouvement par l'effet de l'électricité provoquée par le frottement à l'extérieur. Si le tube renfermait au contraire de l'air à une pression plus grande, il était impossible de produire de la lumière de cette façon, quoique le courant de l'appareil d'induction passât dès lors sans peine d'une électrode à l'autre. Il en était de même du tube annulaire, dès que l'air s'y trouvait suffisamment raréfié pour que le courant d'induction ne passât pas entre les électrodes. L'anneau entier s'illuminait quand on en frottait seulement le quart. Ces expériences concordent par suite totalement avec les précédentes.

Comme on le voit par ce qui précède, le fait connu qu'un courant induit traversant un gaz augmente en intensité à mesure que le gaz se raréfie, jusqu'à ce que la raréfaction ait atteint une certaine limite, mais qu'ensuite le courant diminue si la raréfaction se poursuit, n'a nullement sa raison d'être dans la circonstance que, du moment où la limite mentionnée est atteinte, la résistance s'accroît avec l'augmentation ultérieure de la raréfaction. Les expériences font voir tout au contraire que la cause du fait en question est due à ce que la résistance ressentie par l'électricité, lors du passage des électrodes au gaz, augmente avec la raréfaction du gaz jusqu'à ce que la résistance devienne assez grande pour opposer un obstacle insurmontable au passage de l'électricité. Il n'existe donc aucune

base expérimentale en faveur de l'hypothèse admettant que le vide absolu serait un isolateur. La conductibilité du gaz augmentant incessamment avec la raréfaction de ce corps, aussi loin qu'elle peut être poussée au moyen des ressources dont nous disposons, il y a tout lieu d'admettre que le vide absolu est un conducteur de l'électricité.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU SULFURE DE CARBONE DANS LES SULFOCARBONATES;

PAR M. E. FALIÈRES.

L'emploi du sulfocarbonate de potassium, pour le traitement des vignes phylloxérées, devenant de plus en plus considérable, il importe non seulement aux intérêts particuliers, mais encore et surtout aux intérêts généraux du pays vinicole, d'assurer l'efficacité des applications, en mettant tout le monde à même de contrôler la qualité des produits employés.

Un des désirs le plus formellement exprimés par la viticulture, c'est d'être mise en possession d'un procédé d'examen simple, suffisamment rapide et exact, et ne nécessitant pas de connaissances chimiques ou une grande habitude des manipulations.

D'autre part, les fabricants de sulfocarbonates réclamaient ce même procédé pour leurs chefs d'ateliers, de manière à pouvoir suivre facilement la fabrication au fur et à mesure de son développement. Les usines à production de sulfocarbonates tendent à se multiplier sur divers points du territoire viticole; on peut prévoir que, soit par ignorance des conditions toujours un peu délicates et difficiles

de la fabrication, soit par suite de la concurrence, la composition des sulfocarbonates variera très notablement suivant les provenances.

J'ai la confiance que le procédé d'analyse que j'ai l'honneur de communiquer à l'Académie des Sciences facilitera les transactions entre le producteur et le consommateur, et assurera la valeur insecticide du sel dont M. Dumas a si heureusement doté la défense des vignobles.

Ce procédé repose sur une réaction initiale indiquée par M. Gélis, mais dont il ne semble pas avoir tiré un parti véritablement utile, par suite de certains défauts, de certaines lacunes dans la description du manuel opératoire.

Tous les chimistes savent que l'acide sulfureux détruit les sulfures alcalins, en donnant naissance à un dépôt de soufre et à des sels de la série thionique. Il agit de la même manière sur les sulfocarbonates solubles, en les dissociant : le sulfure alcalin est décomposé et le sulfure de carbone se précipite en même temps que du soufre.

M. Gélis a eu l'idée d'utiliser cette réaction pour la détermination de la richesse des sulfocarbonates en sulfure de carbone.

Dans un tube divisé à sa partie supérieure plus étroite par dixièmes de centimètre cube, il propose de mélanger 25^{gr} de sulfocarbonate à analyser et 35^{gr} de solution de bisulfite de soude à 35° B. ($D = 1310$). Après agitation énergique, le sulfure de carbone, de densité 1,27 inférieure à celle du mélange, vient se rassembler à la partie supérieure du tube. Son volume, dès qu'il reste constant, étant multiplié par 1,27 et par 4, indique la quantité pour 100 en poids de sulfure de carbone existant dans le sulfocarbonate analysé.

Si dans la pratique les choses se passaient exactement comme je viens de l'indiquer, d'après M. Gélis, les arts chimiques, les viticulteurs éclairés, les chimistes de pro-

fession n'auraient eu qu'à adopter la méthode et l'instrument construit dans ce but.

Malheureusement, la séparation du sulfure de carbone est fort loin de se faire correctement ; le peu d'écart qui existe entre sa densité et celle du mélange salin s'oppose à peu près complètement à son rassemblement à la partie supérieure et graduée du tube. Le soufre très divisé vient former avec lui une couche crémeuse qui gêne la lecture et la rend même le plus souvent impossible. La construction de l'appareil, composé de deux parties réunies l'une à l'autre par des vis métalliques, pourrait amener sa rupture dans certaines circonstances, notamment quand on a affaire à des sulfocarbonates chargés de carbonate de potasse. Certains échantillons que j'ai en main en contiennent 8 à 10 pour 100. On comprend que, dans ce cas, il puisse se produire une pression d'acide carbonique qui ne serait pas sans danger.

Frappé de ces inconvénients, mais séduit par la réaction initiale, j'ai modifié complètement les conditions de l'opération. Un procédé d'analyse cesse d'être industriel et surtout agricole, quand il exige la précision des pesées. La détermination du poids au moyen des volumes me paraît comporter une exactitude très suffisante et mieux en rapport avec l'outillage et les habitudes simples des ateliers ou des propriétaires.

Mon premier soin a été d'éliminer l'usage des balances qui exigent une sensibilité, une habitude de maniement et une série de poids comparables entre eux que l'on ne rencontre que dans les laboratoires purs d'analyse ou dans des industries spéciales.

Il m'a semblé préférable pour tous de prendre la densité du sulfocarbonate à analyser au moyen d'un densimètre ordinaire gradué de 1000 à 2000 par 10°. Le sulfocarbonate étant un liquide très dense dans lequel l'aréomètre ne

tarde pas à se mettre rapidement en équilibre, la détermination de la densité est très facile. J'ai construit, à l'usage des opérateurs, un tableau spécial qui indique le volume, en centimètres cubes et dixièmes de centimètre cube, de sulfocarbonate qu'il faut mesurer, pour en obtenir exactement 10^{gr}, suivant le degré de densité observé. Ce tableau va de 1200, densité la plus faible à prévoir, à 1600, densité qui n'est jamais atteinte dans la fabrication courante. Il importe, plus qu'on ne pourrait le croire au premier abord, de déterminer la densité réelle des sulfocarbonates. Si l'on adoptait sans vérification une densité type (1,4 par exemple) qui serait applicable à tous les produits, on risquerait de commettre des erreurs sensibles. J'ai dans mon laboratoire des échantillons commerciaux dont la densité varie entre 1360 et 1480; $73^{cc},5$ du premier pèsent 100^{gr}, tandis que 100^{gr} du deuxième ne mesurent que $67^{cc},5$. L'erreur en poids serait de 5 pour 100 en plus ou en moins, si on les avait supposés l'un et l'autre à la densité invariable de 1,4.

J'ai mis à profit l'insolubilité absolue de la benzine ordinaire du commerce dans les solutions aqueuses ou salines pour dissoudre le sulfure de carbone mis en liberté par le bisulfite de soude. On obtient ainsi, sans contraction de volume, une solution de sulfure de carbone dans la benzine, de densité très inférieure à celle du liquide au sein duquel on opère. La benzine récolte tout le sulfure de carbone devenu libre, et son rassemblement se fait avec beaucoup de netteté dans le haut du tube, en prenant les précautions que j'indiquerai plus bas pour la lecture. Son augmentation de volume indique immédiatement la teneur en centièmes et en poids de sulfure de carbone, en se reportant à la Table II (p. 143).

L'action du bisulfite sur le sulfocarbonate étant terminée dans un tube incomplètement fermé, j'ajoute quelques

centimètres cubes d'ammoniaque liquide (à 22° B.) pour saturer l'excès d'acide sulfureux, l'acide carbonique et un peu de silice. Cette addition facilite la dissolution du soufre à l'état de tétrathionate de soude et d'hyposulfite d'ammoniaque. Elle permet, en même temps, d'agiter très énergiquement le tube analyseur, sans avoir à craindre sa rupture ou le départ du bouchon.

Ces observations de principe faites, voici comment il faut opérer :

Dans une éprouvette pleine du sulfocarbonate à essayer, on introduit un densimètre pour liquides plus lourds que l'eau. Quand l'instrument s'est mis en équilibre, on note la densité observée, et en regard le volume de sulfocarbonate qu'il faut mesurer pour en obtenir exactement 10^{gr}. Cette dernière donnée est fournie par la Table I (p. 142).

Au moyen d'une éprouvette ou d'un tube gradué, on mesure 50^{cc} de sulfocarbonate et 50^{cc} d'eau distillée. On obtient ainsi une solution contenant la moitié de son volume de sulfocarbonate, et qui peut servir à plusieurs essais successifs. Elle ne subit aucune altération pendant plusieurs jours : j'en conserve depuis plus d'un mois exactement au même titre en sulfure de carbone.

Alors, dans un tube de 50^{cc} divisé par dixièmes de centimètre cube (1), on introduit 9^{cc} à 10^{cc} de benzine rectifiée du commerce, qui est le plus ordinairement un mélange de benzine et de pétrole, et un volume de solution de sulfocarbonate double de celui qui est indiqué par la Table de densité I. On lave avec soin à deux reprises, avec 1^{cc} d'eau chaque fois, le tube ayant servi à mesurer le sulfocarbonate, et l'on verse les eaux de lavage dans le tube ana-

(1) Il faut faire choix d'un tube qui mesure 10^{cc} environ au-dessus de la graduation, ayant, par conséquent, une contenance totale de 60^{cc}.

lyseur de 50^{cc}. On a ainsi, et exactement, 10^{gr} de sulfocarbonate en expérience.

On abandonne le tube au repos pendant quelques minutes et dans une position perpendiculaire. Quand le niveau des deux liquides, benzine et sulfocarbonate, reste constant, on note, à un demi-dixième de centimètre cube près, la hauteur de la colonne de benzine (¹).

On plonge le tube analyseur dans une éprouvette longue et étroite, et pleine d'eau froide. On ajoute par petites affusions 20^{cc} de solution de bisulfite de soude à 35° B. (D = 1320). Cette solution contient de 40^{vol} à 45^{vol} de gaz sulfureux. Il faut prendre la précaution de verser circulairement le bisulfite le long des parois du tube analyseur.

Le bisulfite traverse la couche de benzine ; comme il est plus lourd que le sulfocarbonate dilué, il se mélange méthodiquement avec lui : il faut se garder d'agiter. Du soufre se précipite sous la forme de flocons caillebotés, la liqueur se décolore, et au bout d'une demi-heure ou de trois quarts d'heure elle est devenue presque complètement transparente. Pour plus de sûreté, il convient d'attendre une heure.

Dans la plupart des échantillons, quelques bulles seulement de gaz se dégagent ; certains types de fabrication donnent lieu à un dégagement passablement tumultueux d'acide carbonique.

Dans l'un comme dans l'autre cas, il est facile de constater que le volume initial de la benzine ne change pas. Tout le sulfure de carbone mis en liberté se précipite avec le soufre au fond du tube. Il n'y a pas la moindre perte par volatilisation ou entraînement.

(¹) Pour les chimistes de profession, je n'ai pas besoin de dire comment cette lecture doit être faite. Les précautions à prendre seront indiquées dans la notice spéciale que je rédigerai pour les viticulteurs et les chefs de fabrication.

Au bout d'une heure, la dissociation du sulfocarbonate est complète. A ce moment, on ajoute 8^{cc} à 10^{cc} d'ammoniaque liquide, on applique un bon bouchon d'analyse en liège, et l'on agite fortement, horizontalement et verticalement, de manière à diviser la benzine et à la mettre en contact avec toutes les particules de soufre. On renouvelle cette agitation un assez grand nombre de fois pendant plusieurs heures pour détruire un certain état gélatineux du mélange et pour favoriser la dissolution du soufre dans les sulfites alcalins.

Une certaine quantité de soufre, coloré le plus souvent par des traces de sulfure de fer, refuse de se dissoudre et vient par le repos se placer dans la ligne séparative de la benzine et de la solution saline. Au moyen d'un petit artifice de lecture, cette impureté cesse d'être gênante.

Il suffit de retourner le tube doucement à plusieurs reprises sur lui-même. La benzine chargée de sulfure de carbone, complètement incolore et transparente, se rassemble rapidement à la surface du liquide aqueux, pendant que le soufre et le sulfure de fer restent divisés dans la masse de la solution saline. On détermine la hauteur de la colonne de benzine, juste au moment où une ligne noirâtre très fine se montre au point de séparation des deux liquides. En répétant cette manœuvre deux ou trois fois de suite, on arrive à apprécier à $\frac{5}{100}$ de centimètre cube près la hauteur de la colonne de benzine.

On note l'augmentation du volume de la benzine. La Table II fournit immédiatement, en regard du nombre trouvé, la teneur pour 100 en sulfure de carbone du sulfocarbonate essayé.

Avec un peu d'habitude, on peut se dispenser d'attendre quelques heures ou au lendemain pour constater l'augmentation exacte du volume de la benzine. Immédiatement après l'agitation avec l'ammoniaque, un opérateur un peu

exercé reconnaît le volume réel occupé par le sulfure de carbone benziné.

Toutefois, il me paraît bon d'attendre plusieurs heures et au besoin jusqu'au lendemain pour constater définitivement le résultat.

EXEMPLE.

Sulfocarbonate de densité 1420.

10^{gr} (14^{cc} forts de la solution à 50 pour 100 en volume) ont été mis en expérience avec benzine	$10^{cc},4$.
On a ajouté 20^{cc} de bisulfite de soude et, après réaction pendant une heure, 10^{cc} d'ammoniaque. Au bout de plusieurs heures, après agitation réitérée un grand nombre de fois, le volume de la benzine est.....	$11^{cc},6$.
$11^{cc},6 - 10^{cc},4 = 1^{cc},2$ représentent le volume de sulfure de carbone existant dans les 10^{gr} de sulfocarbonate essayé, soit....	12^{cc} pour 100^{gr}.
Soit $12^{cc} \times 1,27$.....	$15^{gr},24$ pour 100^{gr}.

La Table II fournit directement ce nombre $15^{gr},24$ en regard du chiffre $1^{cc},2$.

Je n'ai pas besoin de faire observer combien l'opération est peu compliquée en elle-même. Pas de balances, de simples tubes gradués, pas d'appareil à monter, pas de recours à des appareils de chauffage et de refroidissement continu, à des distillations toujours délicates et difficilement acceptées par les personnes étrangères aux manipulations.

L'opération se fait avec des matériaux que chacun peut réunir et trouver partout : la réaction se passe sans surveillance dans un simple tube. Elle exige quelques heures, il est vrai, mais nullement la présence continue de l'opérateur.

J'ai comparé cette méthode avec celles qui sont en usage, et j'ai reconnu sa parfaite exactitude. Des échantillons de diverses provenances dont le titre avait été déterminé, en dehors de ma connaissance, dans les laboratoires les plus autorisés, m'ont été fournis par plusieurs fabricants. Je les ai examinés par le procédé ci-dessus décrit, et mes chiffres se sont trouvés d'accord, autant qu'on peut le désirer, avec les résultats des analystes les plus compétents. La plus grande erreur que l'on puisse commettre, en opérant avec quelque soin, est de 0,63 pour 100, nombre qui correspond à un demi-dixième de centimètre cube de l'augmentation de volume de la benzine. Si c'est là la limite extrême, théorique, de l'erreur, il est bien évident que cette erreur sera bien moindre dans le plus grand nombre des cas.

TABLE I.

Volume de sulfocarbonate à mesurer pour obtenir exactement 10^{gr}.

Densité.	Volume correspondant.	Densité.	Volume correspondant.
	cc		cc
1200.....	8,3 fort.	1350.....	7,4 »
1210.....	8,3 faible.	1360.....	7,3 fort.
1220.....	8,2 fort.	1370.....	7,3 »
1230.....	8,1 fort.	1380.....	7,2 fort.
1240.....	8,1 faible.	1390.....	7,2 »
1250.....	8,0 fort.	1400.....	7,1 fort.
1260.....	8,0 faible.	1410.....	7,1 faible.
1270.....	7,9 »	1420.....	7,0 fort.
1280.....	7,8 fort.	1430.....	7,0 faible.
1290.....	7,8 faible.	1440.....	6,9 fort.
1300.....	7,7 »	1450.....	6,9 faible.
1310.....	7,7 faible.	1460.....	6,8 fort.
1320.....	7,6 faible.	1470.....	6,8 »
1330.....	7,5 fort.	1480.....	6,7 fort.
1340.....	7,5 faible.	1490.....	6,7 »

Densité.	Volume correspondant.	Densité.	Volume correspondant.
	cc		cc
1500.....	6,6 fort.	1550.....	6,5 faible.
1510.....	6,6 »	1560.....	6,4 fort.
1520.....	6,6 faible.	1570.....	6,4 faible.
1530.....	6,5 fort.	1580	6,3 fort.
1540.....	6,5 »	1590.....	6,3 »

Table II.

10^{gr} de sulfocarbonate fournissent :

Augmentation du volume de la benzine.	Sulfure de carbone correspondant pour 100.
cc	
0,05.....	0,63
0,1.....	1,27
0,2.....	2,54
0,3.....	3,81
0,4.....	5,08
0,5.....	6,35
0,6.....	7,62
0,7.....	8,89
0,8.....	10,16
0,9.....	11,43
1,0.....	12,70
1,1.....	13,97
1,2.....	15,24
1,3.....	16,51
1,4.....	17,78
1,5.....	19,05
1,6.....	20,32
1,7.....	21,59
1,8.....	22,86
1,9.....	24,13
2,0.....	25,40

Les valeurs intermédiaires entre les quantités prévu par dixièmes de centimètre cube sur le Tableau s'obtienne en ajoutant 0,63. Ainsi une augmentation au volume de benzine de 1^{cc}, 25 correspond à

1,2.....	15,24
0,05....	0,63
	15,87 pour 100 de sulfure de carbone.

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES LONGUEURS D'ONDE DANS LE SPECTRE PRISMATIQUE INVISIBLE;

PAR M. S.-P. LANGLEY (1).

Traduit, avec l'autorisation de l'auteur, par M. GUSTAVE RICHARD, Ingénieur civil des Mines.

En septembre 1881, lorsque je mesurais, au mont Whitney, à l'aide d'un bolomètre linéaire, la chaleur du spectre invisible d'un prisme de flint, mon attention fut attirée sur une bande froide encore inconnue, caractérisée depuis par la lettre Ω, et dont la déviation paraissait indiquer une très grande longueur d'onde.

On ne possédait, jusqu'alors, aucun moyen de mesurer directement ces longueurs d'onde; on les déterminait à l'aide de formules d'extrapolation plus ou moins certaines, dont la meilleure est celle de Cauchy. J'essayai donc de calculer cette longueur d'onde par la formule de Cauchy, mais je fus conduit ainsi à des résultats inadmissibles, cette formule arrivant à démontrer l'impossibilité de l'existence, dans le prisme en question, de l'indice de réfraction que j'avais mesuré. Cette incompatibilité avec des résultats de mesures dont j'étais certain attira mon attention sur les erreurs considérables auxquelles conduisent, dans ce cas, les formules ordinairement employées.

Chaque prisme donne une carte spectrale particulière;

(1) *Experimental Determination of Wave-Lengths in the invisible prismatic Spectrum*, publiée par l'*American Journal of Science*, mars 1884. Les dépenses nécessaires à l'ensemble de ces expériences ont été prélevées sur la dotation *Bache;* le compte rendu complet de ces expériences fait l'objet d'un Mémoire inédit, déposé, en avril 1883, à la *National Academy of Science*, et qui sera publié par cette Institution.

lors donc que nous constatons par le prisme la présence d'une raie ou d'une bande, nous ne pouvons en déterminer la position absolue qu'en nous reportant à l'échelle normale des longueurs d'onde, ou à une graduation qui en dérive.

Définissons d'abord le sens dans lequel nous allons employer le terme *spectre normal* comme synonyme de l'expression *spectre de longueur d'onde.*

La quantité d'énergie renfermée dans une région du prisme, dans une couleur, ou comprise entre deux limites données, est une quantité définie, fixée par des faits indépendants de notre choix, tels que la nature du corps rayonnant ou l'absorption subie par le rayon. En dehors de cette limitation, la nature n'a pas de loi qui *doive* nous guider dans la représentation de la distribution de l'énergie, et tous nos tracés et nos cartes de cette distribution ne sont que conventionnels.

Si nous donnions au mot *normal* la signification d'*absolu,* il n'existerait pas de spectre auquel on pût appliquer exclusivement cette dénomination, mais il faudra toujours considérer, dans cette qualification, l'adjectif *normal* avec sa signification réelle, caractéristique d'une règle acceptée ou d'un type de construction universellement adopté. Ce type existe, il est constitué par le spectre de longueur d'onde adopté par tous, non seulement à cause de sa simplicité et de la commodité de son emploi, mais aussi parce qu'on doit le considérer, jusqu'à présent, comme le seul spectre *naturel.*

On peut appliquer très justement à ce spectre l'épithète de *naturel,* car il ne se borne pas à donner une représentation mentale de la distribution de l'énergie sous une loi très simple, il constitue véritablement ce que nous pouvons réaliser à l'aide de nos meilleurs instruments d'optique, rendu visible et mesurable à volonté.

Tout en restant libre de représenter l'énergie du spectre en fonction de la vitesse des ondes ou de l'inverse du

carré des longueurs d'onde, et bien que nous puissions rencontrer souvent l'occasion d'employer ces mesures, nous devrons néanmoins, en vertu de considérations très pratiques, adopter, pour notre échelle normale ou étalon, la longueur d'onde même, et cela d'autant plus que nous nous exprimons le plus souvent en fonction des longueurs d'onde.

Les réseaux concaves construits par le professeur Rowland nous mettant réellement en possession de ce spectre normal, il semble que nous pourrions nous dispenser du prisme, mais on ne le peut pas encore pour la partie inférieure du spectre, où le recouvrement des spectres et la faiblesse de leur chaleur rendent l'emploi des réseaux trop difficile.

Si nous pouvions utiliser ici l'énergie solaire, non pas sous la forme de chaleur, mais en action chimique, comme dans la Photographie, nous aurions fait un grand pas, mais la Photographie n'a pas encore pu s'étendre au delà de la grande région infra-rouge. Nous devons donc nous contenter de la chaleur des piles thermo-électriques et du bolomètre.

Le bolomètre, bien que moins sensible que la chambre noire, peut néanmoins, comme je vais le démontrer, servir à déterminer expérimentalement, entre des limites d'erreur connues, les longueurs d'onde actuelles, correspondant à des indices de réfraction donnés, et fournir ainsi des données expérimentales exactes permettant de passer du spectre prismatique au spectre normal.

Les raisons pour lesquelles on n'a pu obtenir jusqu'ici ces données précieuses sont de deux sortes : 1° tandis que, d'une part, ces mesures peuvent être exécutées au mieux par l'emploi simultané d'un prisme et d'un réseau, la chaleur, déjà très faible dans la partie inférieure du spectre prismatique, devient, d'autre part, presque insensible quand elle a franchi le réseau, dont la chaleur est, en moyenne,

égale à peine au dixième de celle du prisme; on doit, en plus, employer, pour mesurer cette chaleur, une fente très mince, car une fente large couvrirait, à cause de la compression de l'infra-rouge par le prisme, tout l'espace qu'elle devrait au contraire dégager ; 2° il fallait disposer non seulement d'un appareil plus sensible que la thermopile, mais aussi d'un moyen de déterminer avec suffisamment de précision le lieu du spectre où s'effectue la mesure, alors que ce point est invisible.

L'appareil que j'ai imaginé pour accomplir ces deux objets permet d'atteindre un degré d'exactitude considérable, en comparaison de celui que nous sommes habitués à rencontrer dans les mesures de chaleur; mais cette exactitude est nécessairement inférieure à celle que l'on obtient par la vue et que l'on peut espérer obtenir bientôt par la Photographie. L'appareil a néanmoins, comme je le crois, fourni, bien au delà du spectre visible, des données expérimentales, grâce auxquelles nous pouvons établir des formules empiriques exactes entre des limites très étendues, ou vérifier l'exactitude des formules de Cauchy, de Redtenbacher et d'autres savants.

Ces formules, basées soi-disant sur la théorie pure, ne concordent avec l'expérience qu'entre les limites du spectre visible, dont elles dérivent en réalité et pour lequel elles sont relativement superflues; elles se contredisent, comme nous le verrons, dès qu'on les applique aux régions obscures, pour lesquelles elles auraient été des plus utiles.

Le présent Mémoire a été précédé du tracé d'une nouvelle Carte du spectre prismatique obscur, dans laquelle les abscisses étaient proportionnelles aux déviations pour un certain prisme; l'objet principal de ces recherches est de passer de l'échelle arbitraire appartenant à ce prisme particulier à un tracé du spectre d'après une échelle normale et absolument générale, tracé que j'ai également

donné dans mon premier Mémoire (¹), mais sans décrire les appareils employés pour l'obtenir.

Je crois enfin devoir faire remarquer que les conclusions générales présentées dans ce Mémoire, sur les relations entre les longueurs d'onde et les indices de réfraction, ont été déduites d'observations exécutées avec un seul prisme et n'ont pas été vérifiées expérimentalement sur d'autres prismes, à cause du caractère extrêmement lent et laborieux des méthodes adoptées qui ont exigé, pour ce prisme particulier, un travail de plusieurs mois. Bien que la généralisation de nos conclusions ne paraisse devoir présenter aucun doute, il est à souhaiter que ces expériences soient répétées avec des prismes de matières différentes et par d'autres observateurs, maintenant que les premiers obstacles ont été surmontés.

Afin de passer d'un tracé du prisme exécuté sans tenir compte des longueurs d'onde à un tracé suivant l'échelle normale, dans lequel les longueurs d'onde sont également écartées, il est nécessaire d'établir une relation entre les longueurs d'onde des rayons et leurs déviations, ou entre leurs longueurs d'onde et leurs indices de réfraction, reliés aux déviations par la formule bien connue

$$n = \frac{\sin\frac{a+d}{2}}{\sin\frac{a}{2}},$$

a étant l'angle de réfraction du prisme ;
d la déviation ;
n l'indice de réfraction correspondant.

On peut mesurer, au moyen d'un réticule, pour un spectre visible et dans un prisme quelconque, les déviations des raies de Fraunhofer, dont les longueurs d'onde

(¹) Publié dans les *Annales* d'aout 1883.

ont été parfaitement déterminées, puis tracer, d'après un nombre suffisant d'expériences, une courbe moyenne, dont les ordonnées sont proportionnelles aux indices de réfraction ou aux déviations et les abscisses aux longueurs d'onde. L'équation de cette courbe, de la forme $n = \varphi(\lambda)$ ou $d = \varphi(\lambda)$, représentera la relation cherchée avec suffisamment d'exactitude.

Pour le spectre invisible, les difficultés sont infiniment plus grandes; il faut, pour en triompher, employer des méthodes spéciales, non seulement à cause de l'invisibilité du prisme, mais aussi à cause de l'absorption et de la compression des rayons par le prisme.

Le prisme employé dans nos expériences a été construit par Adam Hilger, de Londres; ses propriétés optiques sont, en tout point, satisfaisantes : c'est un prisme de flint blanc, singulièrement transparent pour les ondes solaires les plus longues. Ses principales constantes sont les suivantes :

Dimension des faces polies.....	$52^{mm} \times 49^{m.m}$
Poids spécifique.....	2,895
Angles de réfraction.....	$62°34'43''$
Indice de réfraction pour la raie D..	1,5798
» » H..	1,6070

APPAREIL POUR MESURER LES LONGUEURS D'ONDE OBSCURES.

J'ai employé, dès 1882, un appareil dans lequel les rayons obscurs tombaient, après avoir traversé le prisme de Hilger avec une déviation donnée, sur un réseau réflecteur de Rutherfurd, de 680 ou de 340 lignes par millimètre; ce réseau les réfléchissait sur un bolomètre faisant un angle connu avec le réseau. On déterminait la longueur d'onde λ par la formule connue

$$n.s\lambda = \sin i + \sin r$$

en fonction de l'angle de diffraction

On fit ainsi plusieurs déterminations des longueurs d'onde dans le haut de l'infra-rouge, où la chaleur est relativement considérable; mais, malgré son admirable construction, le réseau de Rutherfurd n'était pas assez grand pour donner une chaleur suffisante pour des mesures exactes dans l'infra-rouge.

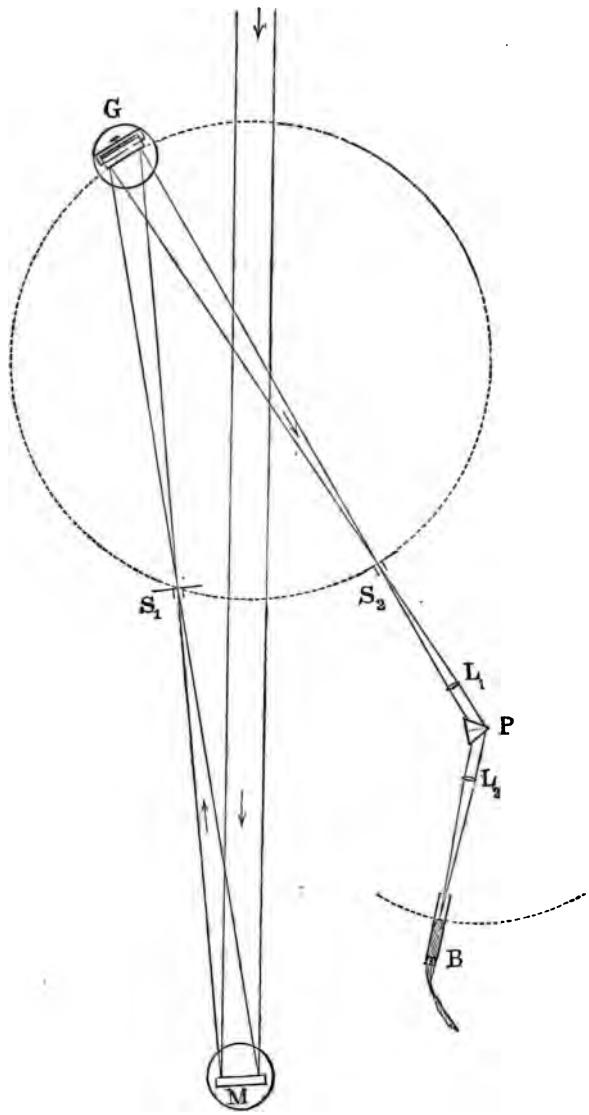
En mai 1882, j'eus la bonne fortune de me procurer l'un des très grands réseaux concaves récemment construits par le professeur Rowland, et qu'il eut la bonté d'établir, sur ma demande, avec un très court foyer, de manière à obtenir un spectre exceptionnellement chaud.

Après bien des tentatives inutiles pour éviter par des moyens optiques ou mécaniques la superposition des spectres, il devint manifeste qu'il fallait, avec ce grand réseau concave, laisser le rayon lumineux tomber d'abord sur le réseau puis sur le prisme, en prenant ainsi comme donnée la longueur d'onde et pour inconnue la déviation.

Pour l'usage de cette forme de réseau, la fente est placée à la circonférence d'un cercle de diamètre égal au rayon de courbure du réseau et qui en touche la surface. Les spectres se trouvant tous sur la circonférence du cercle qui renferme la fente, se forment ainsi sans collimateur, sans lunette d'observation ni aucun autre appareil.

Le réseau employé renfermait 18 050 lignes (142 par millimètre), tracées sur un miroir métallique concave de $1^{m},63$ de rayon de courbure et de 129^{cq} de surface réglée. Cette grande surface donne un spectre suffisamment chaud, même dans la région des longueurs d'ondes les plus basses, pour affecter les bandes du bolomètre après les différentes absorptions et réflexions que la chaleur doit nécessairement subir pendant son passage à travers l'appareil. La *fig.* 1 représente la disposition adoptée en dernier lieu et la marche des rayons dans l'appareil; on a omis, pour plus de clarté, de représenter les mécanismes qui déter-

Fig. 1.



minent les positions relatives et le fonctionnement des différentes parties de l'appareil.

Les rayons émanés du miroir plat de 300^{mm} d'un grand sidérostat traversent l'appareil et tombent, en M, sur un miroir concave de 180^{mm} d'ouverture, qui les fait converger au foyer S_1, à $1^m,50$ environ de M.

En ce point S_1 se trouve une fente verticale dont la largeur peut se régler par une double vis qui en déplace simultanément les deux bords, de sorte que l'axe de la fente reste immobile. La fente est protégée contre l'intensité de la chaleur par une tôle percée d'une ouverture un peu plus large seulement que l'ouverture moyenne de la fente.

A partir de S_1, les rayons divergent et tombent sur le réseau concave G.

En S_2, en face du réseau, se trouve une seconde fente, semblable à la première, et l'ensemble de l'appareil est disposé de manière que le réseau et les deux fentes soient toujours sur un cercle de $1^m,83$ de rayon, de sorte que la lumière émanée de S_1 forme constamment en S_2 un petit prisme très intense, quelles que soient les positions des fentes.

La fente S_2, le réseau et le spectrobolomètre sont portés par un bras très massif pivotant autour du centre du cercle comme axe, de sorte que leurs positions relatives restent invariables. La fente S_2 se trouve maintenue automatiquement en face du réseau, dans le plan diamétral passant par son axe; elle constitue la fente du spectrobolomètre.

Cette fente est munie des mêmes accessoires que pour la levée du spectre visible, à l'exception d'un simple collimateur et d'un objectif, du même verre diathermane que le prisme, remplaçant son propre miroir concave. On peut à volonté substituer au bolomètre un oculaire.

On peut, à l'aide de cet oculaire et de son cercle divisé, déterminer les déviations et, par suite, les indices de réfraction des rayons visibles qui traversent la fente.

Lorsque ces rayons sont invisibles, on en connaît la longueur d'onde exacte par une simple observation oculaire des rayons visibles auxquels ils sont superposés par l'action du réseau, puis on en détermine la déviation à l'aide du bolomètre placé en B, pourvu qu'ils aient conservé assez d'énergie pour l'influencer.

On voit que, d'après cette méthode, tous les rayons invisibles de longueur d'onde égale à n fois la longueur d'onde bien définie d'un rayon visible donné traversent ensemble la fente S_2, puis un prisme P qui sépare les rayons du premier spectre de ceux du second, les rayons du second spectre de ceux du troisième, et ainsi de suite, de sorte que l'on peut déterminer par l'observation les indices de réfraction correspondants, au moyen de l'oculaire pour les rayons visibles et du bolomètre pour les invisibles.

Afin de faire mieux saisir l'emploi de cet appareil dans des circonstances plutôt défavorables, nous décrirons, comme exemple, les observations du 13 juin 1882, qui furent prolongées très bas dans le spectre, où la chaleur est faible, la déviation du galvanomètre très petite, et qui exigeaient une large ouverture de la fente.

L'appareil une fois ajusté, et la lumière du Soleil convenablement dirigée par le sidérostat, on fit tomber, sur la fente S_2 du bolomètre, la raie D, de Fraunhofer, du troisième spectre du réseau. Cette fente devait être alors, d'après la théorie, traversée par des rayons ayant les longueurs d'onde suivantes :

$0^{\mu},589$	du troisième	spectre visible
1,178	du deuxième	» invisible
1,767	du premier	» »

Après avoir enlevé le prisme, on disposait la lunette dans l'axe du faisceau de la fente; il se produisait alors, au foyer de l'objectif, une image de la fente S_2, de même di-

mension qu'elle. On recevait cette image sur la face du bolomètre recouverte d'un écran percé au centre d'une fente de 2^{mm} de largeur; la chaleur de cette image produisait une déviation de 30 divisions environ sur l'aiguille du galvanomètre.

On replaçait ensuite le prisme sur le porteur automatique, on l'ajustait dans sa position de déviation minima, et l'image de la fente renfermant les rayons superposés, dont l'ensemble venait de produire le déplacement que nous venons d'indiquer au galvanomètre, se trouvait décomposée en trois images semblables (*fig.* 2), composées de rayons presque homogènes (1).

Fig. 2.

De ces trois bandes, la première seule, ou la plus réfrangible, renfermant la raie D_1, était visible; sa déviation était de $47°41'$, valeur concordant avec celle des Tables.

L'expérience avait pour objet de trouver, par tâtonnement, la place de la bande invisible, c'est-à-dire de déterminer sa déviation par des mesures exécutées avec le bolomètre à des intervalles suffisamment rapprochés pour éviter sûrement toute possibilité de les confondre. D'après la formule de Briot, cette déviation aurait été de $45°21'$; on commença donc par orienter le bolomètre suivant cette

(1) Ces trois images, étant composées de rayons de longueurs d'onde différentes, ne pouvaient se trouver en même temps au même foyer d'une même lentille, puisque le collimateur et l'objectif du spectromètre étaient des lentilles simples. Ces lentilles étaient ajustées au moyen d'une table de distances focales préalablement dressée, de manière à projeter une image invisible intense de la bande examinée.

direction; puis on observa ses indications pour des déviations successives différant l'une de l'autre de cinq minutes. On constata ainsi que l'effet maximum avait lieu pour une déviation de 45°15′ environ.

Après avoir ainsi déterminé approximativement la déviation cherchée, on réduisit à 2^{mm} la largeur de la fente, puis on exécuta les observations rapportées au Tableau I, qui résume la moyenne de trente essais bolométriques, le long du spectre.

TABLEAU I. — *Détermination de la réfrangibilité des faibles rayons calorifiques.*

Déviation prismatique...	45°2′	45°7′	45°10′	45°15′	45°20′
Moyenne des lectures au galvanomètre.....	4°6′	5°6′	6°	5°8′	2°7′

La plus grande de ces lectures, 45° 10′, correspond à une coïncidence de l'ouverture de 2^{mm} du bolomètre avec l'image de 2^{mm} de la fente dont on cherchait la position.

Le tracé d'une courbe auxiliaire passant par les points

$$x = 45^{\circ}.02', \quad y = 4^{\circ}.6',$$
$$x = 45.07, \quad y = 5.6,$$
$$x = 45.10, \quad y = 6,$$

nous conduisit à la conclusion que la déviation des rayons de longueur d'onde $1^{\mu},767$ est de 45°10′. Chacun des points de cette détermination ayant été obtenu par la moyenne de cinq observations, on peut considérer ce résultat comme en partie dégagé des irrégularités occasionnées par les changements de l'état du ciel et par les petites variations des appareils dues à des causes extérieures, et qui acquièrent, à cause de la faiblesse de la chaleur à mesurer, une importance considérable.

D'autres déterminations analogues ont donné, pour la déviation de ce même rayon, 45°6′ et 45°7′.

L'ensemble de ces observations me conduisit enfin à adopter, pour cette déviation, la valeur de $45°8'$, correspondant à un indice de réfraction de 1,5549, au lieu des $45°21'$ assignés par la formule de Briot.

Nous avons déterminé, par des mesures semblables aux précédentes, les déviations de plusieurs rayons obscurs de longueurs d'onde connues, puis on en calcula les indices de réfraction par la formule bien connue

$$n = \frac{\sin\frac{1}{2}(a+\alpha)}{\sin\frac{1}{2}a},$$

dans laquelle

$$a = 62°34'45''.$$

Les résultats de ces opérations sont consignés au Tableau suivant, dans lequel on n'a porté que les résultats définitifs des journées favorables; un très grand nombre d'observations ont été perdues à cause des variations de l'état du ciel pendant leur cours (1).

TABLEAU II. — *Détermination expérimentale de d ou de n en fonction de λ avec un prisme de Hilger.*

Dates des observations.	γ.	d.	n.
	μ	° ′	
1er avril 1882.....	1,010 ± 0,0053	46.12	1,5654
9 avril.....	1,200 ± 0,0069	45.54	1,5625
27 juin.....	1,658 ± 0,0091	45.16	1,5562
13-27 juin.....	1,767 ± 0,0094	45.08	1,5549
14 juillet.....	2,090 ± 0,0104	44.45	1,5511
7 juin.....	2,356 ± 0,0110	44.25	1,5478

Lorsque les mesures sont exécutées dans le spectre prismatique seul, on peut, en général, employer avec avantage un bolomètre d'une ouverture de $\frac{1}{5}$ de millimètre seu-

(1) Toutes ces observations, pour découvrir la relation entre λ et n, peuvent être exécutées avec au moins autant d'avantages à l'aide d'une lumière électrique puissante et invariable qu'avec la lumière du Soleil, mais nous n'avions à notre disposition que la lumière solaire.

lement, mais il faut, dans notre cas actuel, une ouverture de 2^{mm} au moins, à cause de l'expansion relative du spectre et de sa très faible chaleur.

Les difficultés qui proviennent de l'extrême faiblesse de cette chaleur obligent à exécuter un grand nombre d'observations auxiliaires pour une seule détermination qui devient alors très longue, chacune des valeurs finales résultant de la moyenne de 20 à 30 lectures. Si le lecteur trouvait que nous aurions pu, pendant les six mois de travaux ininterrompus consacrés à ces recherches, déterminer plus de six points de la courbe, nous le prierions de se rappeler que l'on avait considéré jusqu'alors comme impossibles à vaincre des difficultés qui sont encore très graves pour nous.

On obtient, en faisant passer une courbe continue par les points définis par le Tableau II, le tracé de la courbe d'absorption, définissant n en fonction de λ.

On ne gagnerait rien en exactitude, en cet état, à essayer de représenter cette courbe par une équation, parce que la construction graphique est parfaitement exacte en ce qui concerne les données, du moins pour les Cartes originales à grande échelle (1), tracées par M. J.-E. Keeler, de l'Observatoire d'Alleghany, et qui me paraissent être des spécimens remarquables de l'exactitude compatible avec cette méthode.

Nous pouvons maintenant vérifier l'exactitude des différentes formules qui relient la déviation à la longueur d'onde, bien qu'il convienne de dresser d'abord un Tableau donnant cette relation pour la partie visible du spectre employé.

Les déviations du spectre visible portées dans le Tableau

(1) Ces Cartes originales ont été présentées aux membres de la *National Academy of Science*, à Washington, en avril 1883. Le tracé très réduit donné dans ce Mémoire indique seulement l'exactitude de l'interpolation rendue possible par les originaux.

suivant ont été mesurées par le spectromètre avec une approximation de 10″. Nous avons déjà décrit cet appareil, dans lequel on a remplacé, pour cet objet tout spécial, le bolomètre par une lunette achromatique munie d'un oculaire micrométrique. Les indices de réfraction ont été calculés par la formule usuelle. La déviation de la raie O, dans l'ultra-violet, a été déterminée à l'aide d'un oculaire fluorescent de M. Soret; sa longueur d'onde est donnée d'après M. Cornu. Les autres longueurs d'onde sont d'après Angström, mais on a pris pour unité de longueur le micron, $\mu = \frac{1}{1000}$ de millimètre, 10 000 fois plus grande que l'unité d'Angström. Les longueurs d'onde sont désignées par la lettre γ.

TABLEAU III. — *Indices de réfraction observés dans le spectre visible du prisme de Hilger, exactes jusqu'à la quatrième décimale.*

Raie.	γ.	d.	n.
	μ	° ′ ″	
A.....	0,76009	46.49,05	1,5714
C.....	0,65618	47.15,45	1,5757
D_1.....	0,58890	47.41,15	1,5798
b_4.....	0,51667	48.21,05	1,5862
F.....	0,48606	48.44,15	1,5899
H_1.....	0,39679	50.34,05	1,6070
O.....	0,34400	52.43,00	1,6266

La courbe continue tracée par les points définis par ce Tableau représente avec exactitude la relation entre n et λ, dans la partie visible du spectre.

Cette méthode est cependant inapplicable à la portion très étendue du spectre invisible au-dessous de la raie A; on essaya donc, tout d'abord, de déterminer les indices et les longueurs d'ondes de cette région, en prolongeant, au moyen de formules, la courbe des observations.

On avait déjà proposé, pour exprimer n en fonction de λ,

plusieurs formules renfermant des constantes à déterminer par l'observation, mais on n'avait pas encore pu vérifier l'exactitude de ces formules bien au delà du spectre visible, d'où dérivaient en réalité leurs constantes. Nous sommes maintenant prêt à combler cette lacune.

La formule la plus simple et la plus usitée est celle de Cauchy

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4};$$

elle renferme trois inconnues exigeant, pour leur détermination, trois équations; ces trois équations donnent, d'après le Tableau III, et en prenant pour application les raies A, D et H, les formules suivantes :

$$1,5714 = a + \frac{b}{(0,76009)^2} + \frac{c}{(0,76009)^4},$$
$$1,5798 = a + \frac{b}{(0,58890)^2} + \frac{c}{(0,58890)^4},$$
$$1,6070 = a + \frac{b}{(0,39679)^2} + \frac{c}{(0,39679)^4},$$

d'où, par élimination,

$$a = 1,5593$$
$$b = 0,006775$$
$$c = 0,0001137,$$

de sorte que la formule donne, pour ce prisme,

$$n = 1,5593 + \frac{0,006775}{\lambda^2} + \frac{0,0001137}{\lambda^4}.$$

Les valeurs de n ainsi calculées concordent à très peu près avec les observations, dans la partie visible du spectre.

Mais cette formule cesse d'être exacte, dès que nous essayons de l'étendre à la région infra-rouge.

Puisque b et c sont positifs, la plus petite valeur que n puisse atteindre dans notre prisme est de

$$n = a = 1,5593,$$

correspondant à une déviation de 45°35′, tandis que le bolomètre indique une extension du spectre solaire de ce prisme allant, après absorption, jusqu'à 44°, en faisant de plus pressentir que, si le spectre ne s'étend pas plus loin, ce n'est pas à cause du prisme, mais parce que la chaleur se trouve, au delà de ce point, absorbée par quelque matière de notre atmosphère.

Nous en concluons que la formule de Cauchy conduit à des résultats très inexacts, lorsqu'on l'étend au delà des limites entre lesquelles furent exécutées les observations qui lui servent de base.

L'assertion, implicitement affirmée par cette formule, que la limite inférieure du spectre prismatique se trouve, quelle que soit la grandeur de la longueur d'onde du rayon transmis, à une moindre distance au-dessous de A que A n'est au-dessous de D, etc., est démontrée inexacte par nos expériences, et toutes les extrapolations calculées d'après elle, pour les régions bien au delà du spectre visible où ses constantes ont été déterminées, sont, comme nous le verrons, complètement inexactes.

Redtenbacher a proposé la formule

$$\frac{1}{n^2} = a + b\lambda^2 + \frac{c}{\lambda^2},$$

qui devient, en y substituant les constantes déterminées d'après les mêmes raies du prisme de Hilger,

$$\frac{1}{n^2} = 0,412297 - 0,00093711\lambda^2 - \frac{0,003922}{\lambda^2}.$$

Cette formule concorde aussi avec les observations, pour le spectre visible, mais elle devient impuissante pour le spectre invisible. La courbe qui la figure présente un point minimum pour $n = 1,5647$, correspondant à la valeur de λ tirée de l'expression $\lambda_1 = \frac{c}{b}$, ou, dans ce cas spécial pour

lequel $\frac{c}{b}$ est positif, à $\gamma = 1,430$, de sorte qu'elle donne, pour chaque valeur de n plus grande que $1,5647$, deux valeurs réelles de λ. Cette formule est donc moins satisfaisante encore que celle de Cauchy.

Briot a donné la formule suivante :

$$\frac{1}{n^2} = a + b\left(\frac{n^2}{\lambda^2}\right) + c\left(\frac{n^4}{\lambda^4}\right) + k\left(\frac{\lambda^2}{n^2}\right),$$

qui représenterait convenablement, d'après quelques observateurs, les résultats des expériences, pour toute l'étendue du spectre (1).

On tire, de quatre équations de ce genre, en y substituant les valeurs de n et de λ correspondant aux raies A, C, F et H de Fraunhofer, les valeurs suivantes des constantes (2) :

$$\begin{aligned} a &= +0,41028, \\ b &= -0,0013495, \\ c &= -0,00000379, \\ k &= +0,0022329. \end{aligned}$$

Nous avons, à l'aide de ces constantes, calculé les longueurs d'onde et leurs indices correspondants, et tracé leur courbe figurative. Cette courbe se trouve représentée, comme celles des formules de Redtenbacher et de Cauchy, sur la *fig.* 3, qui en rend sensibles les différentes erreurs. On peut également les comparer d'après les chiffres du Tableau IV, qui fourniront, je l'espère, des données utiles aux physiciens qui s'occupent des théories de la dispersion.

---

(1) Mouton, *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 291, et t. LXXXIII, p. 1190.

(2) Cette formule présente, en pratique, l'inconvénient de conduire à des équations du troisième degré en n^2 ou λ^2, dont la résolution laborieuse rend l'emploi de la formule impraticable, lorsqu'il faut déterminer indépendamment un grand nombre de points. J'ai été aidé, dans ces longs calculs numériques, par le professeur B. Goff.

EAU IV. — *Erreurs approximatives des déterminations des longueurs onde par les formules de Briot, de Cauchy et de Redtenbacher, étendues x bandes froides de l'infra-rouge. Comparaison des théories avec l'ob-rvation.*

n par serva-tion.	λ observé.	LONGUEURS D'ONDE CALCULÉES PAR EXTRAPOLATION.							
		Formules de Briot.		Formules de Cauchy		Formules de Redtenbacher.			
		Valeur.	Erreur.	Valeur.	Erreur.	Valeur.	Erreur.	Valeur.	Erreur.
,5714	0,760	0,760	0,000	0,760	0,000	0,760	0,000	//	//
1,5697	0,815	0,815	0,000	0,818	0,003	0,820	0,005	//	//
1,5687	0,850	0,850	0,000	0,853	0,003	0,862	0,012	//	//
1,5678	0,890	0,891	0,001	0,900	0,010	0,915	0,025	2,230	1,340
1,5674	0,910	0,911	0,001	0,920	0,010	0,941	0,031	2,170	1,260
1,5668	0,940	0,942	0,002	0,960	0,020	0,990	0,050	2,060	1,120
1,5636	1,130	1,170	0,040	1,270	0,140	Imaginaires.		Imaginaires.	
1,5616	1,270	1,336	0,066	1,730	0,460	//	//	//	//
1,5604	1,360	1,450	0,090	2,460	1,100	//	//	//	//
1,5576	1,540	1,750	0,210	Impossibles.		//	//	//	//
1,5572	1,580	1,800	0,220	//	//	//	//	//	//
1,5544	1,810	2,105	0,295	//	//	//	//	//	//
à	à	à	à	//	//	//	//	//	//
1,5535	1,870	2,260	0,390	//	//	//	//	//	//
1,5520	1,980	2,460	0,480	//	//	//	//	//	//
1,5515	2,030	2,524	0,494	//	//	//	//	//	//

NOTA. — Une partie de ces valeurs de *n*, déterminées par le bolomètre, est exacte jusqu'à la quatrième décimale seulement. Pour les erreurs probables de λ, *voir* le Tableau II. Ces valeurs proviennent d'observations directes ou d'interpolations entre deux valeurs observées très voisines.

La formule de Briot, bien qu'inexacte, donne donc des résultats beaucoup plus dignes de confiance que les autres formules; on l'a employée pour le tracé des Cartes provisoires du spectre normal d'après le spectre prismatique,

jusqu'à ce que l'on ait eu terminé l'appareil à mesurer directement les longueurs d'onde des rayons invisibles.

Nous devons évidemment conclure, des nombres du Tableau IV et des courbes qui les figurent, que l'on ne peut, en réalité, assigner à peine aucune limite à l'étendue du spectre infra-rouge et que, loin de présenter, comme l'exige la théorie de Cauchy, une asymptote à l'axe des x, notre courbe tend plutôt, d'aussi loin que nous pouvons la suivre, vers une droite coupant l'axe des x sous un angle fini, et, si l'on fait passer cet axe par le point $n = 1$, à une grande distance de l'origine.

Connaissant, par les exemples qui précèdent, les dangers que présentent les extrapolations, nous ne nous hasarderons pas à généraliser les résultats de nos propres observations ; nous nous bornerons à faire remarquer que, pour le prisme en question, nous trouvons que la déviation tend, entre les limites des observations, à devenir proportionnelle aux longueurs d'onde, à mesure que la déviation diminue. Autant qu'il est possible d'en juger à présent, *il ne paraît exister à peine aucune limite aux longueurs d'onde, que notre prisme peut transmettre, en dehors des limites fixées par sa puissance d'absorption.*

La limite approximative du spectre solaire du prisme de Hilger se trouve à la déviation $n = 1,5435$, correspondant, d'après la formule de Briot, à une longueur d'onde de $3^{\mu},4$, et, d'après nos observations bolométriques, à une longueur réelle de $2^{\mu},8$. Pour ce même point, la formule de Cauchy donne, ainsi que l'indique le Tableau IV, des résultats inadmissibles, et celle de Redtenbacher, des valeurs imaginaires.

Ces dernières valeurs résultent, on se le rappelle, d'extrapolations fondées sur des mesures exécutées dans le spectre visible.

LONGUEURS D'ONDE DES RAIES FROIDES DANS L'INFRA-ROUGE DU SPECTRE PRISMATIQUE.

Le Tableau V donne les valeurs assignées aux longueurs d'onde des raies froides de l'infra-rouge par Mouton, Abney et Draper, les plus exactes dont j'aie eu connaissance, avant mes observations.

TABLEAU V. — *Valeurs des bandes froides de l'infra-rouge observées par différents expérimentateurs.*

M. Mouton (1).	W. de W. Abney (2).		J.-W. Draper (3).		S.-P. Langley (4).	
»		0,824	0,815	0,855	0,815 ± 0,003	
0,850		0,854	»		0,85 ± 0,003	
»		»	0,893	0,930	0,89 ± 0,004	
»		0,905	»		0,91 ± 0,004	
»		0,941	0,935	0,980	0,94 ± 0,004	
0,985	0,975	0,983	»		1,13 ± 0,007	
1,230		1,240	»		1,27 ± 0,007	
1,480	peut-être le ψ d'Abney		»		1,36 ± 0,008 1,37 ± 0,008	
»		»	»		1,54 ± 0,009	χ
»		»	»		1,58 ± 0,009	ψ
»		»	»		1,81 ± 0,010	Ω
»		»	»		1,87 ± 0,010	
»		»	»		1,98 ± 0,810	ω_1
»		»	»		2,03 ± 0,010	ω_2

Il est juste de signaler, parmi les données du Tableau V, les observations d'Abney comme présentant un degré d'exactitude inconnu avant elles. J'ai quelques doutes au

(1) M. MOUTON, *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 298; et t. LXXXVIII, p. 1190.

(2) W. DE W. ABREY, *Phil. Trans.*, 1880, p. 653.

(3) J.-W. DRAPER, *Proc. Am. Acad.*, 1881, p. 223.

(4) S.-P. LANGLEY, *Comptes rendus*, sept. 11, 1882; *Am. Journal of Science*, mars 1883, etc.

sujet de l'observation de la bande $1^{\mu},55$. Je l'ai néanmoins comprise parmi les longueurs d'onde connues, ou présumées, avant mes expériences.

Les résultats inscrits dans ce Tableau ont été obtenus par moi en 1882, et publiés, pour la première fois, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* de France, le 11 septembre 1882, sous forme de tracés figuratifs. Ces tracés furent tellement réduits par le graveur que j'ai cru devoir reproduire les valeurs des longueurs d'onde qui ont servi à les construire sous leur forme tabulaire primitive, avec l'addition des erreurs probables, et cela, bien que l'on puisse encore les déterminer, à la rigueur, d'après les tracés réduits.

Raies connues des observateurs antérieurs.

μ	
0,85	Près de la limite extérieure de visibilité. Semble coïncider avec les raies Z du capitaine Abney et *a* de Draper.
0,85	Paraît coïncider avec la raie d'Abney, 8540.
0,89	Raie peu apparente. Abney signalait une grosse raie tout près d'elle. Correspond peut-être à la raie β de Draper.
0,91	Peu apparente. Peut-être une partie de la raie β de Draper.
0,94	Très grosse raie. Marque la limite extrême des recherches de Draper, ainsi qu'il le reconnaît lui-même, et semble pouvoir s'identifier avec la dernière interruption de la courbe de Lamansky. D'après les observations d'Alleghany, ce serait probablement une raie tellurique.
1,12	Plus froide encore que la précédente. L'interruption représentée par cette raie a été prise par Lamansky pour la fin du spectre.
1,26	Peu apparente.

$1^{\mu},35 - 0^{\mu},37$ Bande très remarquable. Presque absolument froide et noire ; si large et si diffuse qu'il est difficile d'en fixer les limites; mais sa partie la plus froide paraît avoir des longueurs d'onde de $1^{\mu},37$ et de $1^{\mu},36$. C'est peut-être la bande ψ de la Carte d'Abney. Elle semble constituer l'extrême limite des observations antérieures.

Raies nouvellement découvertes et bandes froides.

$1^{\mu},55$ et $1^{\mu},59$ Raies peu apparentes.

$1,81$ et $1,87$ Grande bande froide, découverte pour la première fois au mont Withney. Bien qu'elle ne soit pas la plus éloignée, on peut la caractériser par la lettre ω, parce qu'elle constitue la dernière interruption *apparente* dans la courbe d'énergie.

$1,98$ et $2,04$ Raies petites, mais bien définies. Les dernières découvertes par le bolomètre; mais le spectre solaire observable s'étend certainement jusqu'au delà des longueurs d'onde de $2^{\mu},70$.

DISTRIBUTION DE L'ÉNERGIE DANS LE SPECTRE NORMAL.

La courbe $n = \varphi(\lambda)$ nous permet de déterminer, sur le tracé du spectre prismatique, une échelle de longueurs d'onde s'étendant, sans aucune extrapolation, entre nos points extrêmes d'observation correspondant aux déviations de $50°58'(\lambda = 0^{\mu},344)$ et de $44°25'(\lambda = 2^{\mu},356)$. Nous pouvons aussi dresser une Carte dans laquelle l'échelle des longueurs d'onde serait divisée en parties égales, et où les degrés de déviation seraient représentés par des longueurs inégales. Ce dernier tracé du spectre normal aurait, comme nous l'avons déjà fait remarquer, l'avantage d'être complètement indépendant des prismes et des réseaux employés, et d'être, par conséquent, im-

médiatement comparable aux autres tracés de même espèce.

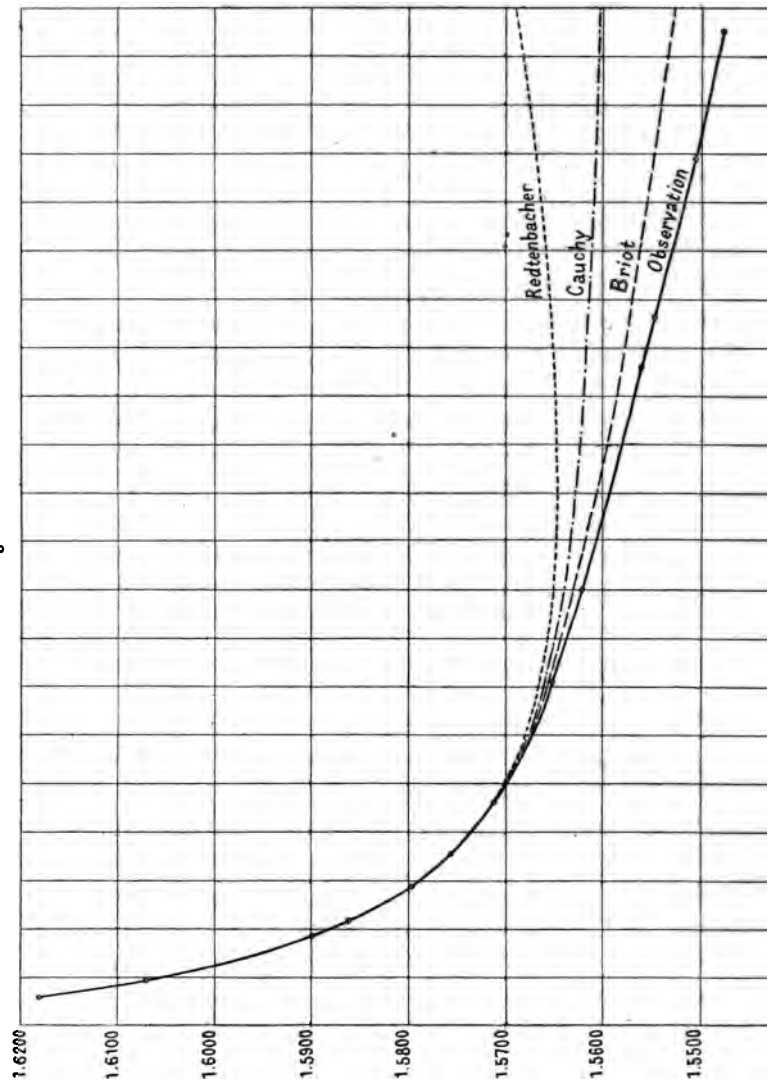


Fig. 3.

Si nous voulons, en plus du tracé du spectre normal,

construire une courbe représentant la distribution correspondante de l'énergie, il faut poursuivre plus avant l'étude des relations qui existent entre ces deux tracés.

La loi de la dispersion des prismes fait que la distribution de l'énergie dans leurs spectres diffère complètement de celle que l'on observerait avec un réseau de diffraction (1). Indépendamment de l'action absorbante de l'appareil, la quantité de chaleur entre deux longueurs d'onde définies, comme entre les raies A et B, devrait être la même dans les deux spectres, pourvu que la quantité totale de chaleur fût la même dans les deux cas. L'aire comprise entre deux ordonnées quelconques de la courbe peut être considérée comme représentant la chaleur de la partie du spectre qu'elles comprennent, et l'aire totale de la courbe représente la chaleur totale du spectre (2). Si donc nous supposons que l'aire de la courbe normale cherchée est la même que celle de la courbe prismatique, la courbe normale devra satisfaire à cette condition que l'aire comprise entre les ordonnées des deux longueurs d'onde soit égale à l'aire comprise entre les mêmes longueurs d'onde dans la courbe prismatique.

On déduit, de cette condition, la construction suivante de cette transformation (3).

Portons sur une droite AB (*fig.* 4) une longueur convenable, et divisons-la en parties égales pour représenter l'échelle des longueurs d'onde; divisons de même la droite CD, perpendiculaire à AB, en un nombre égal de parties espacées suivant la loi de dispersion du prisme, comme dans l'échelle de longueur d'onde tracée au bas de la carte prismatique (*Annales* d'août 1883). Élevons, par les points de division, des ordonnées propor-

(1) J.-W. Draper, *Phil. Mag.*, t. XLIV, p. 104; 1872.

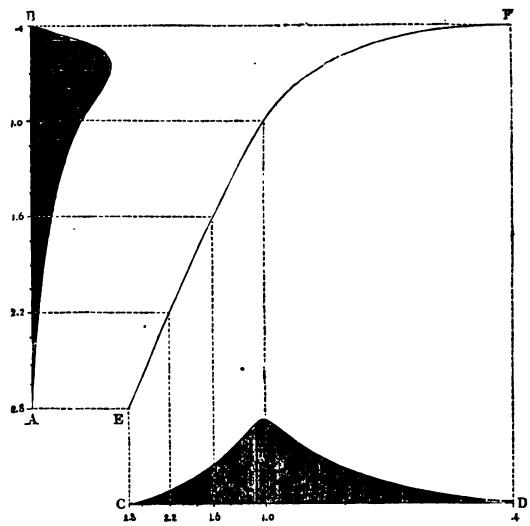
(2) *Voir* les *Annales* d'août 1883.

(3) *Voir* J. Muller, *Pogg. Annalen*, t. CV; Lundquist, *Pogg. Annalen*, t. CLV, p. 146; Mouton, *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 298.

tionnelles aux longueurs d'onde, en commençant à partir des points A et C les plus rapprochés des deux droites.

Faisons passer, par les intersections de ces ordonnées, une

Fig. 4.



courbe EF, et traçons, sur CD, la courbe représentative de la distribution de l'énergie dans le spectre prismatique.

Soient *a* (*fig.* 5) un très petit intervalle de longueur d'onde sur l'échelle prismatique, *c* le même intervalle sur l'échelle normale, *b* et *d* les ordonnées moyennes des courbes d'énergie correspondant à ces deux intervalles, la partie ombrée représentant, par conséquent, la fraction de l'aire totale comprise entre ces limites. *ef* est un élément de la courbe EF (*fig.* 4).

D'après la condition de la transformation, on a

$$cd = ab,$$

d'où

$$\frac{b}{d} = \frac{c}{a}.$$

On a, d'autre part, par la Géométrie,

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{\operatorname{tang}\varphi},$$

φ étant l'angle de la corde EF avec AB, d'où

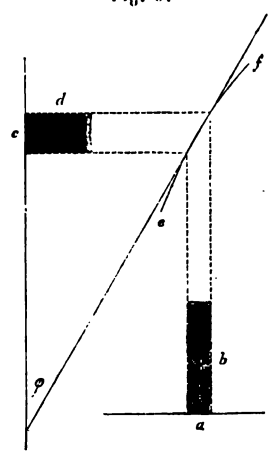
$$\frac{b}{d} = \frac{1}{\operatorname{tang}\alpha},$$

et

$$d = b \operatorname{tang}\alpha.$$

Or, lorsque a et c sont infiniment petits, b et d sont les ordonnées des courbes d'énergie prismatiques et normales correspondant à une même longueur d'onde, et l'angle φ est l'angle

Fig. 5.



formé par la tangente FF à leur point d'intersection. Il faut donc, pour trouver la hauteur de la courbe normale à une longueur d'onde donnée, multiplier par tangφ l'ordonnée correspondante de la courbe prismatique.

Nous avons appliqué une construction à la courbe d'énergie du spectre prismatique de Hilger (1).

(1) C'est le tracé donné dans le numéro des *Annales* d'août 1883, dans

Il est facile de tracer la courbe d'énergie normale, avec toutes ses inflexions, ses maxima et ses minima, une fois que l'on a établi cette courbe limite de l'énergie normale, (tracé pointillé), car les écarts des ordonnées de la courbe normale de part et d'autre de ses intersections avec la courbe limite sont dans le même rapport les uns avec les autres que dans le spectre prismatique.

Nous arrivons ainsi au but final de nos travaux.

Si nous voulions maintenant figurer la distribution de l'énergie à une autre échelle, par exemple en prenant des abscisses proportionnelles aux durées des vibrations, on y parviendrait très facilement. Il suffirait, dans notre exemple, de diviser l'axe des abscisses proportionnellement aux valeurs de $\frac{1}{\lambda}$ et de les multiplier par $\frac{1}{\lambda^2}$ pour obtenir les ordonnées y correspondantes, puisque l'on a, dans ce cas,

$$y = \frac{1}{\lambda}\frac{dy}{d\lambda} = -\frac{1}{\lambda^2}.$$

Si l'on veut que la longueur de la nouvelle courbe comprise entre ses limites extrêmes soit la même que pour la courbe normale, il faut introduire un multiplicateur constant n et prendre, pour équation de la courbe d'interpolation, $y = \frac{n}{\lambda}$, de sorte que le facteur multipliant devient $-\frac{n}{\lambda^2}$.

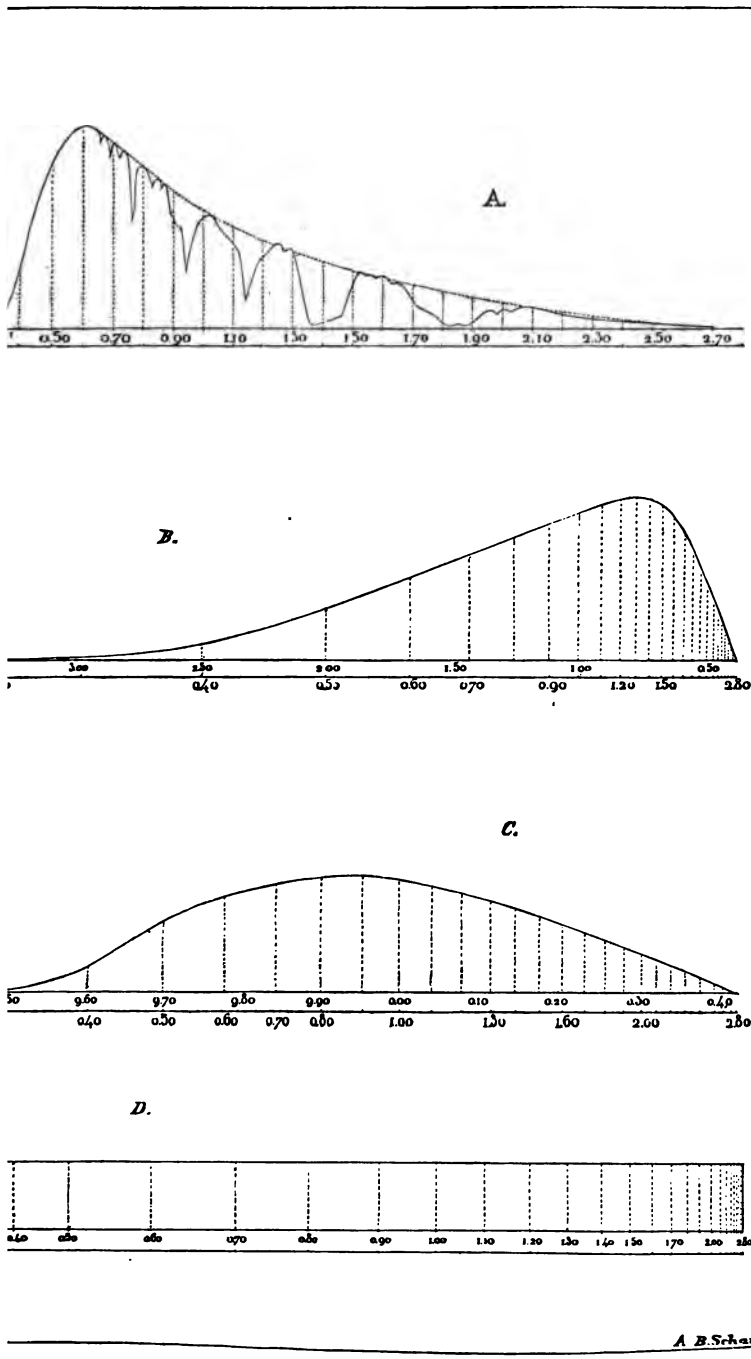
C'est ainsi que j'ai tracé, à une plus petite échelle que les courbes normales ou prismatiques et en partant de la courbe prismatique continue, les quatre courbes de la distribution de l'énergie représentées par les *fig.* 6.

La courbe A représente, à l'échelle normale, la distri-

---

lequel, cependant, l'ordonnée maxima de la couche normale ne se trouve pas, à cause d'une erreur de gravure, tout à fait dans sa position véritable, près de $\lambda = 0\mu,55$.

Fig. 6.



A. B. Schaus, Del.

bution de l'énergie solaire après son absorption partielle par notre atmosphère.

La courbe B représente cette même distribution en prenant pour échelle les vitesses des ondulations, d'après l'équation générale $a = \frac{1}{\lambda}$ de la courbe d'interpolation, proposée par M. Stoney.

La courbe C représente la distribution à l'échelle $x = \log \lambda$ proposée par lord Rayleigh.

La courbe D ($y = C$) diffère complètement des précédentes; elle représente la distribution à une échelle que je n'ai jamais vu proposer, mais que je crois utile. A cette échelle, la courbe est une droite parallèle à l'axe des x. Cette construction ne convient pas pour indiquer les bandes froides, mais; si nous ne considérons que la distribution générale de l'énergie, nous verrons que la courbe D est non seulement suggestive, en ce qui concerne le caractère conventionnel, déjà signalé, de nos méthodes de figuration, mais, en outre, très utile, à des points de vue plus pratiques. On voit, en effet, facilement que, dans ce mode de figuration, les sommes des énergies, entre deux longueurs d'onde quelconques, sont directement proportionnelles à la distance entre leurs ordonnées, mesurée sur l'axe des x. Si donc nous désirons, par exemple, connaître le rapport des chaleurs visibles et invisibles, ou chercher en quel point du spectre l'énergie se trouve uniformément distribuée, ces problèmes et d'autres semblables seront résolus par la seule inspection de la courbe D.

Il m'a été impossible de répéter les déterminations précédentes sur la paroi inférieure du spectre aussi souvent que je l'aurais voulu. Elles sont susceptibles d'acquérir, par une expérience encore plus prolongée, un plus haut degré d'exactitude, mais je crois qu'elles peuvent déjà être utiles, entre les limites d'erreurs indiquées.

J'ajouterai que, pendant ces recherches, j'ai reçu con-

stamment le concours précieux de M. J.-C. Keeler, non seulement pour les constructions graphiques, mais aussi dans les expériences, et les calculs pour l'établissement détaillé desquels il m'a servi plutôt de collaborateur que d'assistant.

Observatoire d'Allegheny. Pa., octobre 1883.

NOTE.

Depuis la mise à l'impression du présent Mémoire, j'ai reçu l'intéressant article publié par M. H. Becquerel dans les *Annales de Chimie* de septembre 1883.

Les longueurs d'onde assignées par M. Becquerel à la bande limite de ses recherches, de $1^{\mu},460$ à $1^{\mu},480$, me paraissent trop grandes, car ces limites correspondent à la bande dont la longueur d'onde est fixée vers $1^{\mu},36$ et $1^{\mu},37$, par mon tracé publié dans les *Comptes rendus* du 11 septembre 1882, puis, sur une plus grande échelle, dans l'*American Journal of Science* de mars 1883 et dans les *Annales* d'août 1883. Je regrette que M. Becquerel n'ait pas lu la Notice des *Comptes rendus;* il aurait vu que les longueurs d'onde mentionnées dans cette Notice ne sont pas hypothétiques, mais déterminées directement, par la seule méthode compatible avec l'emploi d'un réseau. Elles sont, en fait, le résultat des mesures que je viens de décrire, destinées spécialement à procurer quelques informations sur la région inconnue au delà des limites des recherches de M. Becquerel, par exemple, sur la grande bande Ω, nouvellement découverte, et qui s'étend entre les longueurs d'onde $1^{\mu},80$ et $1^{\mu},90$, tandis que la bande la plus éloignée de M. Becquerel se trouverait, suivant lui, à $1^{\mu},48$ et, d'après mes expériences, plutôt vers $1^{\mu},38$.

Le présent Mémoire fera connaître le degré de confiance que l'on peut ajouter à ces expériences.

Le professeur Rowland et le capitaine Abney vont,

d'autre part, publier bientôt une Carte photographique du spectre, jusqu'à $1^{\mu},6$, comprenant, par conséquent, les recherches de M. Becquerel, mais n'allant pas jusqu'à mon Ω. Les résultats obtenus par ces deux savants sont probablement plus exacts que ceux de M. Becquerel et que les miens ; nous pouvons donc attendre la publication de cette Carte pour résoudre, en partie du moins, les questions soulevées entre M. Becquerel et moi.

Je terminerai en rappelant l'affirmation de M. Becquerel : que la bande la plus éloignée qu'il connût, en septembre 1883, en dehors de mes propres recherches, avait une longueur d'onde de $1^{\mu},50$ au plus, d'après sa propre estimation.

SÉPARATION DU GALLIUM D'AVEC LES AUTRES ÉLÉMENTS ;

PAR M. LECOQ DE BOISBAUDRAN.

§ 1.

Après avoir étudié le gallium au point de vue des principales réactions de ses composés et du perfectionnement de son extraction, je me suis occupé de chercher des méthodes analytiques propres à séparer quantitativement ce métal d'avec tous les autres corps actuellement connus.

Je me suis borné à l'examen des mélanges binaires formés de gallium et d'un seul élément étranger ; mais, autant que possible, j'indique, pour chacun de ces éléments, plusieurs moyens de séparation exacte, afin qu'on ait les renseignements nécessaires pour aborder les cas moins simples où le composé gallifère contient à la fois plusieurs corps à éliminer.

J'ose espérer que les données actuelles, bien qu'encore incomplètes, suffiront presque toujours pour qu'un chimiste expérimenté résolve, sans trop de peine, les difficultés analytiques qu'il rencontrera.

§ 2.

L'oxyde de gallium étant fixe, même à une forte chaleur blanche, représente la forme à laquelle on doit ramener les divers composés galliques pour en opérer la pesée; cet oxyde a pour formule Ga^2O^3. Lors des calcinations, il faut éviter la présence des chlorures, qui causeraient une perte de gallium par volatilisation.

Des évaporations réitérées en présence d'acide chlorhydrique, ou d'eau régale, ne paraissent occasionner aucune perte appréciable de gallium.

Les azotate et sulfate de gallium donnent de l'oxyde pur par suffisante calcination.

Quand l'oxyde de gallium a été faiblement calciné, il se dissout encore dans les acides chlorhydrique et sulfurique; mais, après avoir subi la température du rouge blanc, il n'est plus attaqué par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ni par la potasse aqueuse : on doit donc le fondre avec un bisulfate alcalin, ou avec de la potasse, si l'on veut le remettre en solution.

Pendant les analyses de gallium, on a souvent l'occasion d'attaquer des filtres de papier par l'eau régale bouillante. Si l'on a soin d'étendre d'eau avant de filtrer, on obtient des liqueurs qui laissent fort bien se précipiter leur galline par les divers réactifs; je n'ai du moins jamais observé de perte appréciable dans ce cas.

Quand on a des mélanges contenant peu de galline et une masse importante de protoxydes, tels que CdO, NiO, ZnO, etc., il est souvent avantageux de commencer par précipiter à l'ébullition toute la galline, en même temps

qu'une petite fraction des protoxydes, au moyen d'un alcali. La recherche du gallium devient ainsi plus facile, puisqu'elle porte sur une faible quantité de matière.

Afin d'éviter pour la suite les longueurs de fréquentes répétitions, voici d'abord, en détail, les procédés séparatifs les plus usités.

§ 3.

Entraînement par le sulfure d'arsenic.

La liqueur, légèrement acide, est additionnée d'un excès d'acétate acide d'ammoniaque (1), ainsi que d'une certaine quantité d'acide arsénieux dissous (2). On fait passer à froid un courant de gaz sulfhydrique qui précipite l'arsenic à l'état de sulfure ; ce composé retient le gallium. On lave avec de l'eau chargée d'un peu d'acétate acide d'ammoniaque et de gaz sulfhydrique (3). Le sulfure d'arsenic est ensuite repris par de l'eau régale (4) riche en acide chlorhydrique ; on détruit l'acide azotique par l'ébullition. Après avoir réduit l'acide arsénique au moyen du gaz sulfureux, on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur chlor-

(1) Une solution un peu acide (et étendue) de chlorure de gallium n'est pas troublée à froid par l'acétate acide d'ammoniaque. En liqueur concentrée, une partie du gallium peut se précipiter, même à basse température.

(2) Afin de s'assurer que tout le gallium a bien été entraîné par le sulfure d'arsenic, on ajoute à la liqueur sulfhydrique finale quelques gouttes d'acide arsénieux et on constate l'absence du gallium dans la petite quantité de sulfure d'arsenic ainsi produite.

(3) Le lavage parfait de grandes quantités de sulfure d'arsenic est assez difficile ; il est donc quelquefois utile de remettre ce sulfure d'arsenic en solution et d'opérer une seconde fois la précipitation de la galline par le gaz sulfhydrique en présence d'acétate acide d'ammoniaque et d'acide arsénieux.

(4) Le sulfure d'arsenic gallifère, simplement lavé à l'acide chlorhydrique concentré et chaud, perd la majeure partie de son gallium, dont il reste néanmoins des traces dans le précipité. Le sulfure d'arsenic doit donc être dissous par l'eau régale et régénéré en présence d'acide chlorhydrique libre, si l'on veut obtenir rigoureusement tout le gallium.

hydrique très acide. Le sulfure d'arsenic formé dans ces conditions est exempt de gallium; celui-ci s'extrait de la solution filtrée en suivant une des méthodes ultérieurement indiquées. Si le gallium est le seul métal précipité en même temps que l'arsenic au sein de la liqueur acétique, il suffit d'ajouter à la solution finale un peu d'acide sulfurique, d'évaporer à sec et de calciner fortement.

La sensibilité du présent procédé est très grande, car on retrouve, sans perte bien appréciable, $\frac{1}{6}$ de milligramme de gallium dans 1 litre de liquide abondamment chargé de matières étrangères.

Nota. — Tous les sulfures métalliques qui prennent naissance dans une liqueur acétique entraînent le gallium, tandis qu'ils en sont privés lorsqu'ils se forment en présence d'un excès d'acide puissant, tel que l'acide chlorhydrique. Il est à remarquer toutefois que le sulfure de zinc, précipité d'une liqueur chlorhydrique faiblement acide, entraîne encore le gallium.

Les sulfures obtenus en milieu alcalin se chargent aussi de gallium.

J'ai comparativement examiné, au point de vue de l'entraînement du gallium, les sulfures de zinc, de cuivre, de manganèse, de fer, d'argent et d'arsenic.

Les sulfures de manganèse, d'arsenic, de zinc et de fer m'ont paru être les plus riches en gallium, et le sulfure de cuivre le plus pauvre.

A part de rares exceptions, l'emploi du sulfure d'arsenic est de beaucoup à préférer.

La sensibilité de la réaction du sulfure de manganèse a été éprouvée en regard de celle du sulfure d'arsenic et ne s'est pas montrée aussi grande, bien qu'avec $\frac{1}{6}$ de milligramme de gallium dans 1 litre de liqueur on ait encore obtenu nettement la raie Gaα417,0 sur le produit final de l'analyse.

La présence des matières organiques, telles que les tar-

trates, ne s'oppose pas à l'entraînement du gallium par les sulfures métalliques.

§ 4.

Précipitation par l'hydrate cuivrique.

La solution chlorhydrique (ou sulfurique) est chauffée avec un petit excès d'hydrate cuivrique (1). Le dépôt, séparé par le filtre, retient tout le gallium. Après lavage, la matière est reprise par un excès notable d'acide chlorhydrique et la liqueur très acide est traitée par le gaz sulfhydrique. Le sulfure de cuivre, bien lavé à l'eau acide chargée d'hydrogène sulfuré, ne renferme pas de gallium; ce dernier métal se retrouve donc tout entier dans la liqueur, d'où il est aisé de l'extraire.

Le présent procédé, d'une extrême sensibilité, est fort avantageux, en raison de la facile préparation de l'hydrate cuivrique pur et de la complète séparation du cuivre au moyen du gaz sulfhydrique dans une liqueur très acide.

$\frac{1}{n}$ de milligramme de gallium se retrouve sans perte appréciable dans 1 litre de liquide riche en matières étrangères.

§ 5.

Précipitation par le cuivre métallique et le protoxyde de cuivre.

Si la solution gallifère contient des sels de fer, l'excellente méthode de l'hydrate cuivrique ne saurait servir, ou, du moins, le fer ne serait pas séparé du gallium. On procède alors de la façon suivante.

---

(1) L'oxyde de cuivre, préparé par l'action de la potasse sur une solution de chlorure cuivrique et très complètement lavé, convient fort bien, même lorsqu'il s'est partiellement déshydraté en acquérant une couleur noirâtre.

La liqueur chlorhydrique peu acide est chauffée avec des copeaux de cuivre pur jusqu'à complète réduction des persels de fer; on ajoute ensuite un petit excès de protoxyde de cuivre (1) et, au bout de quelques minutes, on filtre rapidement, en évitant autant que possible le trop libre accès de l'air. La liqueur, tout à fait exempte de gallium, renferme la majeure partie du fer, dont il reste néanmoins toujours une petite quantité dans le précipité, par suite d'un commencement d'oxydation difficile à éviter en pratique pendant la filtration et les lavages. Il est donc nécessaire de reprendre l'oxydule de cuivre gallifère par l'acide chlorhydrique (2) et de faire subir à la matière plusieurs traitements semblables au cuivre et au protoxyde de cuivre.

La sensibilité de ce procédé est aussi grande que celle de la précipitation par l'hydrate cuivrique, mais on voit que ce n'est qu'une méthode d'approximation en ce qui concerne le fer; même à ce point de vue spécial, elle rend cependant encore des services, en permettant d'enlever rapidement beaucoup de fer; les dernières traces de ce métal sont ensuite plus aisément séparées au moyen d'une autre réaction appropriée.

§ 6.

Ébullition après sursaturation ammoniacale.

Les solutions chlorhydriques, sulfuriques ou azotiques sont sursaturées par l'ammoniaque et bouillies jusqu'à ce qu'un papier de tournesol, placé d'avance dans la liqueur,

(1) Le protoxyde de cuivre, obtenu par l'action du glucose sur une solution de tartrate cupropotassique, est d'un excellent usage, qu'il soit jaune ou rouge, mais il doit être lavé *complètement*, afin d'en séparer toute trace de matière organique.

(2) On peut hâter la dissolution du protoxyde de cuivre en ajoutant à l'acide chlorhydrique quelques gouttes d'acide nitrique qu'on détruit ensuite par l'ébullition.

commence à virer franchement au rouge. On remplace l'eau d'évaporation au fur et à mesure. Le gallium est contenu dans le précipité.

La présence des sels d'alcalis, ou d'alcalino-terreux, à acides forts, est sans influence sur le résultat.

Ce procédé, commode et souvent appliqué, permet d'obtenir un degré d'exactitude assez grand, quoique très inférieur à celui de l'hydrate cuivrique, car la perte en gallium paraît comprise entre 1^{mgr} et $1^{mgr},5$ par litre de liquide chlorhydrique ainsi traité.

Dans une analyse soignée, on chasse l'ammoniaque au bain-marie, ou bien on produit l'ébullition dans un ballon incliné, afin d'éviter les pertes par projection de gouttelettes.

§ 7.

Précipitation par le cyanoferrure de potassium.

Le prussiate jaune de potasse précipite les solutions chlorhydriques de gallium d'autant mieux que les liqueurs sont plus acides (1). On ajoute donc au liquide de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{3}$ de son volume d'acide chlorhydrique concentré, puis un petit excès de prussiate. Quand la teneur en gallium est notable, le précipité apparaît immédiatement et ne tarde pas à se floconner; mais, lorsqu'il n'y a que très peu de gallium, il faut attendre de un à deux jours avant de filtrer (2). De

(1) Une solution aqueuse contenant $\frac{3}{1000}$ de gallium ne se trouble pas quand on y verse du prussiate jaune, mais l'addition de $\frac{1}{3}$ de son volume d'acide chlorhydrique concentré fait naître aussitôt un précipité très épais.

(2) Quelques gouttes de cyanoferrure de potassium donnent, au bout de peu de minutes, un trouble sensible dans une solution chlorhydrique très acide contenant $\frac{1}{115000}$ de gallium. Avec $\frac{1}{175000}$ de gallium, on obtient encore un léger trouble, bien visible après une ou deux heures. Quand la proportion de gallium atteint $\frac{1}{60000}$, le précipité apparaît presque immédiatement et se dépose en grande partie dans les douze heures. Avec $\frac{1}{205000}$

fréquentes agitations, ainsi que l'exposition à une température de 60° à 70°, favorisent la séparation du précipité. L'application d'une chaleur modérée a généralement pour seul inconvénient de provoquer la formation d'une quantité plus considérable de bleu de Prusse.

A la température de l'ébullition, le prussiate de gallium se dissout en proportion notable dans l'acide chlorhydrique étendu.

Une fois le précipité rassemblé, on filtre et on lave avec de l'eau additionnée de $\frac{1}{3}$ de son volume d'acide chlorhydrique concentré (1). Le filtre contenant le prussiate de gallium est lentement, mais complètement desséché, afin d'éliminer toute trace d'acide chlorhydrique, puis calciné. On obtient ainsi un mélange d'oxydes de fer et de gallium qu'on attaque au rouge par le bisulfate de potasse. La masse, reprise par l'eau, est alors traitée par les procédés propres à séparer le gallium d'avec le fer et les alcalis (*voir* §§ 17 et 35).

La sensibilité de la présente réaction, sans être aussi grande que celle de la précipitation par l'hydrate cuivrique, est cependant assez considérable, car $\frac{1}{205000}$ de gallium se précipite et se recueille sans perte notable; on pourrait donc aller encore plus loin.

La présence de l'acide tartrique n'entrave pas la réaction du prussiate jaune de potasse.

Nota. — Outre ces cinq procédés principaux, d'usage

---

de gallium, il est prudent de ne filtrer qu'après quarante-huit heures environ.

(1) Le cyanoferrure de gallium, étant volumineux et gélatineux, exige des lavages soignés pour être complètement débarrassé d'eau mère; le mieux est de le laver d'abord deux fois sur le filtre avec de l'eau chlorhydrique très acide, puis de le bien malaxer, en même temps que le papier du filtre, dans de l'eau également très acide. On laisse le tout digérer pendant quelques heures, en agitant fréquemment; enfin on filtre et on lave à la façon ordinaire, toujours avec de l'eau chlorhydrique très acide.

journalier, je vais indiquer ci-après quelques autres réactions, généralement moins recommandables, mais pouvant avoir leur utilité dans certains cas spéciaux.

§ 8.

Précipitation par le zinc métallique.

Des lames de zinc ne précipitent que peu ou point de gallium d'une solution chlorhydrique (ou sulfurique) tant que le dégagement d'hydrogène est actif à froid; c'est-à-dire alors que la liqueur est encore notablement acide. Cependant, en présence des sels de certains métaux réductibles, le gallium peut être contenu en assez forte proportion dans l'éponge métallique, ainsi qu'on en verra plus loin des exemples (§§ 53, 54 et 55).

Si l'action du zinc est prolongée, la liqueur devient basique, lentement à froid, rapidement à chaud, et tout le gallium se trouve renfermé dans le sous-sel de zinc qui a pris naissance. $\frac{1}{6}$ de milligramme de gallium s'extrait ainsi facilement, sans perte appréciable, de 1 litre de liquide, même en présence de beaucoup de substances étrangères. A ce degré de dilution, on est donc encore loin de la limite extrême de la sensibilité du procédé, mais la difficulté de se procurer du zinc pur restreint en pratique l'emploi de ce métal pour les analyses délicates.

Au lieu de zinc métallique, on peut se servir d'oxyde de zinc, qui est généralement un peu plus pur.

§ 9.

Précipitation par les carbonates de chaux et de baryte.

L'oxyde de gallium est précipité par les carbonates de chaux et de baryte, à froid ou à l'ébullition; on le sépare

ensuite de la baryte au moyen de l'acide sulfurique ou de l'hydrate cuivrique; ce dernier réactif convient également pour enlever la galline au sel de chaux. On peut aussi séparer le gallium des alcalino-terreux par d'autres méthodes, telles que l'ébullition ammoniacale (*voir* § 18).

La sensibilité des présentes réactions n'est pas tout à fait aussi grande que celle du procédé à l'hydrate cuivrique. La perte en gallium, d'ailleurs faible, paraît être légèrement supérieure avec le carbonate de baryte qu'avec le carbonate de chaux.

Le traitement au carbonate calcique, à froid, suivi de l'ébullition ammoniacale de la solution chlorhydrique du mélange de CaO, CO^2 et Ga^2O^3 (¹), produit une perte totale de gallium que j'ai trouvée être égale à environ $1^{mgr},5$ par litre de liquide primitif traité par le carbonate de chaux.

En présence des sels de fer, on n'ajoute le carbonate de chaux qu'après réduction de la liqueur bouillante au moyen du gaz sulfureux, ou d'un sulfite. La plus grande partie du sel ferreux reste ainsi dissoute et, en renouvelant l'opération, on arrive promptement à ne plus laisser que fort peu de peroxyde de fer avec la galline.

La présente méthode est donc seulement approximative et bonne surtout pour éliminer dès l'abord de grandes masses de composés ferriques.

L'emploi des carbonates de baryte et de chaux rend plutôt des services dans l'extraction pratique de la galline que dans son analyse exacte, pour laquelle il vaut mieux avoir recours à l'hydrate cuivrique ou au cuivre + protoxyde de cuivre.

(¹) Le volume du liquide ammoniacal en ébullition est naturellement beaucoup plus petit que celui de la liqueur primitive soumise à l'action du carbonate de chaux.

Voici l'ordre suivant lequel seront décrites les sections du gallium d'avec les autres corps.

§§ 10. Acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.
11. Acide azotique.
12. Acide sulfurique.
13. Acide carbonique.
14. Acide phosphorique.
15. Fluor.
16. Bore.
17. Métaux alcalins (césium, rubidium, potassium, sodium et lithium).
18. Métaux alcalino-terreux (baryum, strontium et calcium).
19. Magnésium.
20. Aluminium et chrome.
21. Glucinium.
22. Métaux terreux rares (cérium, lanthane, didyme, samarium, yttrium, erbium, holmium, thulium, terbium, ytterbium et le Yα de M. de Marignac).
23. Scandium.
24. Thorium.
25. Zirconium.
26. Tantale.
27. Niobium.
28. Titane.

§§ 29. Silicium.
30. Molybdène.
31. Tungstène.
32. Vanadium.
33. Uranium.
34. Manganèse.
35. Fer.
36. Cobalt.
37. Nickel.
38. Zinc.
39. Cadmium.
40. Thallium.
41. Indium.
42. Plomb.
43. Étain.
44. Antimoine.
45. Bismuth.
46. Arsenic.
47. Sélénium.
48. Tellure.
49. Cuivre.
50. Mercure.
51. Argent.
52. Or.
53. Palladium.
54. Platine.
55. Rhodium.
56. Iridium.
57. Ruthénium.
58. Osmium.
59. Matières organi
60. Ammoniaque.

§ 10.

Acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique

Le chlore, le brome et l'iode des acides, libres ou binés, sont précipités par le nitrate d'argent. La so

filtrée, additionnée au besoin d'un peu d'acide azotique, car elle doit avoir une réaction assez fortement acide, est privée d'argent au moyen d'un courant de gaz sulfhydrique; elle retient tout le gallium.

§ 11.

Acide azotique.

La détermination de l'acide azotique s'effectue par une des méthodes spéciales usuellement employées, et en particulier par la distillation, à une température d'environ 170°, d'un mélange à volumes égaux de la solution gallifère et d'acide sulfurique pur. Les vapeurs sont reçues dans un lait de carbonate de baryte ou dans une solution de carbonate de soude, suivant le mode de dosage adopté pour l'acide nitrique.

Le gallium s'extrait aisément du résidu de la distillation en suivant un des procédés généraux précédemment indiqués.

Quand le composé gallifère contient de l'acide chlorhydrique, ou des chlorures, on additionne préalablement la liqueur d'une quantité d'oxyde d'argent suffisante pour en précipiter tout le chlore.

§ 12.

Acide sulfurique.

Dans la solution rendue acide par HCl ou $AzHO^3$, on précipite l'acide sulfurique sous forme de sulfate barytique, en prenant, pour le lavage du dépôt à l'eau acide, les précautions usitées en pareil cas. La liqueur claire retient le gallium.

§ 13.

Acide carbonique.

On suit une des méthodes générales ordinairement employées pour séparer l'acide carbonique d'avec les oxydes métalliques.

§ 14.

Acide phosphorique.

J'ai étudié les trois procédés suivants, qui donnent de bons résultats :

1° Dans une liqueur chlorhydrique très acide, on précipite le gallium par le prussiate jaune de potasse; l'acide phosphorique reste dissous et est ensuite séparé du fer et du potassium par les moyens connus.

Le dépôt de cyanoferrure de gallium doit être lavé très soigneusement à l'eau fortement chargée d'acide chlorhydrique, si l'on veut qu'il ne retienne aucune trace d'acide phosphorique.

2° On additionne la solution nitrique d'environ un tiers de son volume d'acide azotique concentré et l'on y précipite l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque, en opérant, d'ailleurs, comme on le fait d'ordinaire pour ce mode de dosage de l'acide phosphorique.

La séparation du gallium et du molybdène contenus dans le liquide filtré s'obtient par les méthodes décrites au § 30.

3° La recherche de petites quantités de gallium, disséminées dans de grandes masses de phosphates, s'effectue très bien en ajoutant à la liqueur chlorhydrique légèrement acide un excès d'acétate acide d'ammoniaque, une certaine quantité d'acide arsénieux, et traitant le tout par un courant de gaz sulfhydrique. L'acide phosphorique reste en solution, tandis que le sulfure d'arsenic entraîne le gallium.

§ 15.

Fluor.

Le chlorure de gallium n'est pas précipité par le fluorure d'ammonium dans une liqueur contenant de l'acide chlorhydrique libre. On profite de cette propriété pour séparer le gallium à l'état de prussiate, en opérant à froid ou à une douce chaleur, ainsi qu'il a été dit au § 7.

Dans le liquide filtré, le fluor est recherché et dosé par les méthodes connues.

On retrouve ainsi : soit peu de gallium mêlé avec beaucoup de fluorures alcalins; soit très peu de fluorure mêlé avec beaucoup de sel gallique.

Nota. — Quand on ne tient pas à déterminer le fluor directement, on peut se contenter de chauffer la matière avec un excès d'acide sulfurique jusqu'à production abondante des vapeurs blanches sulfuriques. On peut aussi chasser le fluor par fusion avec le bisulfate d'ammoniaque.

Le gallium s'extrait aisément du résidu au moyen de l'un des procédés généraux précédemment indiqués.

§ 16.

Bore.

Malgré d'assez nombreux essais, je n'ai trouvé que les deux procédés suivants permettant de doser à la fois la galline et l'acide borique. La difficulté vient principalement de la rareté des combinaisons stables dans lesquelles on peut engager l'acide borique pour en déterminer ensuite le poids exact.

1° Dans la solution chlorhydrique, très acide, on précipite le gallium par un léger excès de prussiate jaune de potasse.

La liqueur filtrée contient l'acide borique; on lui ajoute

un petit excès de chlorure cuivrique, qui précipite l'acide ferrocyanhydrique sous forme de ferrocyanure brun de cuivre; on filtre et on lave à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique.

La solution claire est alors soumise à l'action d'un courant de gaz sulfhydrique, qui fait passer le cuivre à l'état de sulfure; on recueille celui-ci sur un filtre et on lave immédiatement avec de l'eau chargée de gaz sulfhydrique et aiguisée d'acide chlorhydrique. On expose ensuite la liqueur, à froid et sous la cloche pneumatique, au-dessus d'un vase contenant des fragments de potasse caustique. Quand le liquide est ainsi réduit à un faible volume, on l'additionne d'une certaine quantité de chlorure de calcium, on le sursature par l'ammoniaque et on l'évapore à sec en s'aidant d'une chaleur modérée.

Le dosage de l'acide borique s'opère, dès lors, par la méthode de M. Ditte (1), c'est-à-dire en recouvrant la matière d'une assez grande quantité de chlorures de potassium et de sodium, pris à équivalents égaux, fondant le tout au rouge et faisant cristalliser le borate calcique au moyen d'une répartition convenable de la chaleur sur les parois du creuset de platine.

On retrouve de cette façon : soit peu de galline mêlée avec beaucoup d'acide borique, soit peu d'acide borique mêlé avec beaucoup de galline. Certains essais contenaient un demi-milligramme d'acide borique, qui fut retiré sans perte appréciable. Des quantités encore plus faibles d'acide borique pourraient être extraites d'un mélange riche en gallium.

Si le borate de chaux obtenu en dernier lieu est souillé d'un peu d'oxyde ferrique, ce qui arrive fréquemment lorsqu'on applique la présente méthode, on le reprend par

(1) Pour les détails de cette méthode, consulter la Note de M. Ditte insérée aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* en février 1875, p. 490.

l'acide chlorhydrique, on sursature par un mélange à équivalents égaux de carbonates de soude et de potasse et on calcine dans un vase de platine. La masse reprise par l'eau fournit une liqueur contenant l'acide borique, tandis que l'oxyde de fer reste sur le filtre. La solution alcaline, préalablement sursaturée par l'acide chlorhydrique, est ensuite traitée d'après la méthode de M. Ditte.

On peut aussi, et cela vaut mieux peut-être, sursaturer la solution chlorhydrique du borate de chaux ferrifère, non plus par les carbonates alcalins, mais par un mélange à équivalents égaux de soude et de potasse caustiques; la calcination s'effectue dans un vase d'or.

2° La solution chlorhydrique, peu acide, est additionnée d'un excès d'acétates acides de soude et de potasse (pris à équivalents égaux) et d'une quantité convenable d'acide arsénieux. Un courant de gaz sulfhydrique précipite l'arsenic à l'état de sulfure, qui entraîne le gallium. On fait barboter de l'air dans la liqueur filtrée, afin d'en chasser la majeure partie du gaz sulfhydrique, puis on sursature par un mélange à équivalents égaux de potasse et de soude caustiques, dont on ajoute un assez notable excès. La masse, introduite dans un vase d'or, est évaporée à sec, puis calcinée au contact de l'air. On reprend par l'eau, on sursature légèrement par l'acide chlorhydrique et on applique le procédé de M. Ditte.

La présente méthode est surtout avantageuse pour la recherche de faibles quantités de gallium perdues au milieu de masses considérables d'acide borique.

Nota. — Dans son procédé de dosage de l'acide borique à l'état de borate de chaux, M. Ditte, après avoir sursaturé la liqueur par l'ammoniaque et lui avoir ajouté du chlorure de calcium, évapore à sec, sans prendre de précautions particulières contre la volatilisation de l'acide borique, qu'il estime être nulle dans ces conditions. De fait, je n'ai point observé non plus de perte appréciable d'acide

borique quand j'ai strictement suivi la méthode indiquée par M. Ditte; cependant j'effectue ordinairement l'évaporation de la liqueur borique dans un courant d'air sec chargé de gaz ammoniac.

Nota. — Je me suis assuré, par des expériences faites avec soin, qu'une solution aqueuse, ou même chlorhydrique, d'acide borique ne perd aucune fraction sensible de cet acide quand on l'évapore dans le vide à la température ordinaire. Ainsi, $0^{gr},3756$ d'acide borique cristallisé, placés dans une capsule tarée avec 5^{cc} d'acide chlorhydrique concentré, puis ramenés dans le vide à l'état de siccité, n'ont pas changé de poids (il y a eu augmentation de $0^{gr},00002$). Avec $2^{cc},5$ d'acide chlorhydrique versés de nouveau sur le même acide borique, le résultat a été identique (l'augmentation fut alors de $0^{gr},00001$).

§ 17.

Métaux alcalins (césium, rubidium, potassium, sodium et lithium).

Trois méthodes sont particulièrement recommandables :

1° La galline est insolubilisée par ébullition avec un excès d'hydrate cuivrique. Dans la liqueur, privée de cuivre par l'hydrogène sulfuré, les alcalis se déterminent facilement.

2° On sursature par l'ammoniaque la solution chlorhydrique, sulfurique ou azotique, et l'on fait bouillir en suivant les indications du § 6. La galline est recueillie sur un filtre, et les alcalis sont dosés dans la liqueur.

3° Après avoir ajouté un excès d'acétate acide d'ammoniaque et de l'acide arsénieux, on fait traverser la liqueur par un courant de gaz sulfhydrique, qui précipite à la fois l'arsenic et le gallium. Les alcalis se retrouvent dans la solution filtrée.

Ce procédé n'est guère avantageux que lorsque la pro-

portion de gallium est faible et que, outre les alcalis, il y a d'autres corps qui ne permettent pas d'appliquer les deux méthodes précédentes.

§ 18.

Métaux alcalino-terreux (baryum, strontium et calcium).

On peut suivre une des cinq méthodes suivantes :

1° La solution chlorhydrique est traitée à chaud par l'hydrate cuivrique qui précipite la galline. La liqueur filtrée, dépouillée de cuivre par l'hydrogène sulfuré, contient les bases alcalino-terreuses.

2° Dans la liqueur chlorhydrique très acide, on précipite le gallium par le prussiate jaune de potasse et l'on extrait les alcalino-terreux de la solution filtrée par les moyens connus qui permettent de séparer ces corps d'avec le potassium et le fer.

3° On sursature par l'ammoniaque la solution chlorhydrique ou azotique. La galline se dépose après ébullition convenable et la liqueur filtrée retient les bases alcalino-terreuses.

4° L'acide sulfurique précipite la baryte d'une façon suffisamment complète. Quant à la chaux et surtout à la strontiane, elles peuvent du moins être enlevées en majeure partie au moyen du même acide, dans une liqueur fortement alcoolisée. Après élimination de l'alcool par évaporation, on extrait la galline en suivant un des procédés généraux déjà indiqués.

5° En présence de certains corps et pour de faibles quantités de gallium, il est parfois utile d'appliquer la réaction du sulfure d'arsenic, qui enlève le gallium à une solution acétique en y laissant les bases alcalino-terreuses (*voir* § 3).

Nota. — Dans l'application des procédés n°s 1, 2, 3 et 5 à la séparation de la baryte, il faut éviter la présence de l'acide sulfurique dans les réactifs.

§ 19.

Magnésium.

Cette séparation s'obtient de quatre façons principales :

1° On précipite la galline à chaud par l'hydrate cuivrique et, après avoir éliminé le cuivre de la liqueur filtrée au moyen du gaz sulfhydrique, on y dose la magnésie en suivant les méthodes connues.

2° La solution chlorhydrique très acide est traitée par le prussiate jaune de potasse, qui précipite le gallium et laisse le magnésium dissous ; on sépare ensuite ce dernier métal du fer et du potassium par les moyens usuels.

3° L'ébullition convenable de la solution chlorhydrique, sulfurique ou azotique, préalablement sursaturée par l'ammoniaque, donne de bons résultats. La magnésie reste dissoute, tandis que la galline se sépare.

Au besoin, on ajouterait d'avance au liquide une certaine quantité de sel ammoniacal, afin d'éviter la précipitation d'une partie de la magnésie.

4° Dans des cas spéciaux et pour de faibles quantités de gallium, on peut entraîner ce métal par le sulfure d'arsenic se formant en solution acétique. La magnésie se retrouve dans le liquide filtré.

§ 20.

Aluminium et chrome.

Je me suis surtout servi des deux procédés suivants :

1° La solution chlorhydrique, très acide, est traitée par le prussiate jaune de potasse, qui ne précipite que le gallium. On lave soigneusement à l'eau chlorhydrique très acide. L'alumine et le chrome contenus dans la liqueur filtrée sont débarrassés du fer et du potassium par les moyens connus.

L'emploi du prussiate de potasse permet de séparer et de doser la galline mélangée à deux mille fois son poids et plus d'alumine ou de sesquioxyde de chrome. Cependant, de faibles traces de galline, disséminées au milieu de masses énormes d'alumine ou d'oxyde chromique, pourraient échapper à l'action du prussiate, vu l'extrême dilution de la liqueur; on aurait alors recours au procédé suivant.

2° On fait passer du gaz sulfhydrique dans la solution, préalablement additionnée d'un excès d'acétate acide d'ammoniaque et d'une quantité suffisante d'acide arsénieux. L'aluminium et le chrome ne sont pas entraînés par le sulfure d'arsenic; on les retrouve donc exempts de gallium, dans la liqueur filtrée.

§ 21.

Glucinium.

La séparation de la glucine se fait par les deux procédés suivants :

1° Dans la solution chlorhydrique très acide, on précipite le gallium au moyen du prussiate jaune de potasse. La glucine reste dissoute et se sépare ultérieurement du fer et du potassium en suivant les méthodes usitées en pareil cas.

2° Quand il n'existe que peu de gallium, il est parfois avantageux d'entraîner ce métal par le sulfure d'arsenic, en opérant comme d'ordinaire sur une solution acétique. La liqueur filtrée ne contient plus que la glucine.

§ 22.

Métaux terreux rares (cérium, lanthane, didyme, samarium, yttrium, erbium, holmium, thulium, terbium, ytterbium et le Yz de M. de Marignac).

Trois méthodes, communes à tous les éléments de cette nombreuse série, ont été étudiées.

1° On précipite les terres par la potasse en opérant à chaud et en ayant soin d'ajouter un excès assez notable du réactif. Après quelques minutes d'ébullition, on filtre et on lave aussi complètement que possible. Il reste des traces notables de galline dans le dépôt d'oxydes; on reprend donc celui-ci par l'acide chlorhydrique et l'on renouvelle l'action de la potasse bouillante; trois opérations, ou quatre au plus, suffisent ordinairement pour éliminer les dernières portions de galline.

La quantité d'oxyde de cérium (et autres terres analogues) dissoute par la potasse est fort petite et le plus souvent négligeable; si cependant on voulait y avoir égard, il faudrait sursaturer les liqueurs alcalines par l'acide chlorhydrique, concentrer à faible volume et traiter à chaud par un léger excès de potasse. Les traces d'oxydes ainsi recueillies seraient ajoutées à la masse principale des terres.

2° En présence des métaux qui nous occupent, le gallium est facilement isolé par le prussiate jaune de potasse. On opère, ainsi qu'on le fait d'ordinaire, sur des liqueurs chlorhydriques très acides. Dans ces conditions, les terres de la cérite et de la samarskite restent dissoutes.

3° L'entraînement du gallium par le sulfure d'arsenic s'applique surtout à la recherche de traces de galline perdues au milieu de beaucoup de sels terreux; il s'effectue comme toujours dans une liqueur acétique. Les terres se retirent aisément de la solution filtrée.

Nota. — La terbine actuellement mise en œuvre a été extraite de la gadolinite; elle contient encore beaucoup d'yttria, d'holmine, d'erbine et de la terre Yα de M. de Marignac.

Nota. — L'ébullition prolongée d'une solution ammoniacale ne précipite qu'imparfaitement les oxydes terreux rares; on pourrait donc en retrouver à la fois dans la liqueur filtrée et dans le dépôt de galline, si l'on employait

cette méthode. La présente observation s'applique à l'analyse d'un mélange contenant toutes les terres nommées en tête de ce paragraphe : s'il n'en existait que quelques-unes, l'ébullition ammoniacale pourrait cependant être parfois utilisée : ainsi, l'oxyde de cérium est presque totalement contenu dans le précipité, tandis que les oxydes de didyme, d'yttrium et de lanthane, par exemple, restent dissous dans la liqueur longuement bouillie.

L'hydrate cuivrique ne précipite pas non plus la totalité des terres de la cérite et de la samarskite : il en reste à la fois dans la liqueur et dans le dépôt cuprogallique.

§ 23.

Scandium.

La séparation de la scandine d'avec la galline s'obtient fort convenablement au moyen des deux méthodes suivantes, mais elle ne réussit pas par l'emploi du prussiate de potasse.

1° La scandine est précipitée par la potasse bouillante en excès qui dissout aisément la galline. Pour être exact, on reprend le dépôt de scandine par l'acide chlorhydrique et l'on traite de nouveau par la potasse.

2° On entraîne le gallium par le sulfure d'arsenic, en opérant sur une liqueur acétique. La scandine reste dissoute. Ce procédé est avantageux quand il n'existe que peu de galline dans la matière à analyser.

§ 24.

Thorium.

Je me suis servi de trois méthodes.

1° La solution chlorhydrique bouillante est traitée par un excès de potasse aussi exempte que possible de carbonate ; il ne reste pas de quantités appréciables de thorine

dans la liqueur alcaline, mais des traces de galline sont entraînées dans l'oxyde insoluble, lequel doit donc être repris par l'acide chlorhydrique et reprécipité par la potasse. Deux ou trois traitements suffisent.

2° Le prussiate jaune de potasse sépare très bien le gallium d'avec le thorium dans une liqueur chlorhydrique très acide. Si le précipité a été soigneusement lavé, il ne retient pas de thorium.

3° Des traces de galline mêlées avec beaucoup de thorine peuvent être recueillies en les entraînant par le sulfure d'arsenic. La précipitation se fait, comme d'usage, au sein d'une liqueur acétique.

§ 25.

Zirconium.

J'ai trouvé seulement les deux procédés suivants :

1° La solution bouillante est traitée par un excès de potasse. Le précipité de zircone exige des lavages prolongés; il retient des traces de galline qu'on extrait en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique et le reprécipitant par la potasse. Deux ou trois traitements semblables à la potasse bouillante suffisent ordinairement. La galline se retire aisément des liqueurs alcalines. Il ne reste dans la galline ainsi obtenue que des traces de zircone qu'on sépare en reprenant par l'acide chlorhydrique et précipitant au moyen de la potasse bouillante employée en léger excès.

2° L'entraînement par le sulfure d'arsenic permet de séparer le zirconium d'avec le gallium et surtout de rechercher de faibles traces de galline perdues au milieu de beaucoup de zircone. On suit la marche indiquée pour ce procédé au § 3.

Nota. — Le prussiate de potasse ne peut point servir à séparer le zirconium d'avec le gallium, car il précipite en

jaune-serin les solutions de zircone *très acides* et très étendues. L'ébullition même ne provoque pas la dissolution du précipité dans une liqueur contenant les deux tiers de son volume d'acide chlorhydrique concentré. Je signale ce fait, que j'ai observé, parce qu'il est contraire aux indications de certains Traités de Chimie, qui disent : « Le prussiate de potasse donne un précipité jaunâtre dans la solution neutre de zircone, mais non dans les solutions acides. » Cette divergence provient peut-être de ce que l'addition d'acide chlorhydrique éclaircit les solutions étendues et presque neutres de chlorure de zirconium récemment précipitées par le prussiate. Dans ce cas cependant, la liqueur se trouble bientôt de nouveau et, cette fois, un excès d'acide chlorhydrique ne l'éclaircit plus.

§ 26.

Tantale.

J'ai examiné les cinq méthodes suivantes, le tantale se trouvant à l'état d'acide tantalique :

1° La solution sulfurique est étendue d'eau et portée à l'ébullition ; le précipité contient l'acide tantalique et seulement une très petite quantité de gallium qu'on élimine en reprenant l'acide tantalique par le bisulfate d'ammoniaque en fusion, dissolvant dans l'eau et précipitant de nouveau par ébullition de la liqueur étendue. Deux ou trois opérations semblables suffisent ordinairement pour enlever tout le gallium. Mais, comme les liqueurs sulfuriques portées à l'ébullition sont très acides, des traces sensibles d'acide tantalique échappent à la précipitation. Après avoir filtré, il faut donc neutraliser partiellement les liqueurs (avec un alcali quelconque), en ne leur laissant qu'une acidité très modérée, et faire de nouveau bouillir. La petite quantité d'acide tantalique, riche en gallium, qu'on recueille ainsi, est traitée à part ; on en extrait la galline au moyen de

plusieurs fusions successives avec le bisulfate d'ammoniaque, suivies d'ébullitions des solutions peu acides.

2° La matière, fortement calcinée ou non, est fondue au rouge avec du bisulfate de potasse, puis reprise par l'eau bouillante qui dissout le sel de gallium et laisse l'acide tantalique à l'état de composé insoluble. Trois opérations semblables sont nécessaires pour priver le précipité tantalique de tout le gallium, mais les liqueurs filtrées retiennent quelques faibles traces (1) d'acide tantalique, qu'on retrouve en faisant bouillir après quasi-neutralisation et traitant le précipité ainsi qu'il vient d'être dit à l'occasion du procédé n° 1.

3° Surtout lorsque la proportion de galline est faible, on peut mettre à profit la notable solubilité de cet oxyde dans l'ammoniaque.

La solution tantalico-gallique limpide est versée dans un grand excès d'ammoniaque étendue; on filtre après agitations répétées. Le précipité, renfermant l'acide tantalique, retient plus ou moins de gallium: il est donc repris par le bisulfate d'ammoniaque et reformé par l'ammoniaque. Trois ou quatre opérations successives permettent ordinairement d'enlever les dernières traces de gallium.

4° La solution sulfurique est additionnée d'acide tartrique (2) et d'un sel de manganèse, puis sursaturée par l'ammoniaque. Le sulfure ammonique produit dans cette liqueur un précipité de sulfure de manganèse qui entraîne le gallium et ne retient que fort peu d'acide tantalique. On

(1) Les traces d'acide tantalique, retenues dans la solution acide du bisulfate de potasse, sont beaucoup plus faibles que celles qui se trouvent dans la liqueur du procédé n° 1, provenant de l'attaque au bisulfate d'ammoniaque avec ébullition subséquente de la solution étendue.

(2) Au besoin, on chaufferait légèrement après l'addition d'acide tartrique afin d'éclaircir la liqueur, qu'on filtrerait toutefois si elle était encore un peu trouble.

lave très complètement le sulfure de manganèse avec de l'eau contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque et l'on en retire le gallium par un des procédés indiqués au § 34.

Il ne faut pas attendre trop longtemps avant de recueillir le sulfure de manganèse sur un filtre; car, au bout de un à trois jours, l'acide tantalique se dépose spontanément et se trouve dès lors dans le précipité.

La présente méthode convient surtout à la recherche et à la concentration, sous petit volume, de faibles quantités de galline mêlées avec beaucoup d'acide tantalique.

5° On traite par le gaz sulfhydrique la solution sulfurique préalablement additionnée d'acide tartrique, d'acide arsénieux et d'un excès d'acétate acide d'ammoniaque. Si la liqueur est trouble, on l'éclaircit en la chauffant un peu avant d'y faire passer le gaz sulfhydrique. Il paraît ne rester que peu ou point d'acide tantalique dans le sulfure d'arsenic gallifère.

Cette méthode est surtout applicable à la recherche de faibles quantités de galline perdues dans beaucoup d'acide tantalique.

Nota. — Quand l'acide tantalique gallifère n'a pas été fortement calciné, on peut l'obtenir à l'état de combinaison soluble en le fondant avec du bisulfate d'ammoniaque et traitant par l'eau la masse refroidie. Dans le cas contraire, on attaque par le bisulfate de potasse au rouge et on reprend par l'eau, qui abandonne sous forme insoluble presque tout l'acide tantalique; celui-ci est alors fondu avec du bisulfate d'ammoniaque.

§ 27.

Niobium.

Les cinq méthodes suivantes ont été étudiées :

1° On précipite l'acide niobique par ébullition de la

solution sulfurique étendue, en suivant exactement la marche du procédé n° 1, indiqué dans le paragraphe précédent, pour la séparation de la galline d'avec l'acide tantalique.

Bien que la précipitation de l'acide niobique paraisse être un peu plus complète que celle de l'acide tantalique dans des liqueurs de même acidité, il faut cependant neutraliser partiellement les solutions niobiques si l'on veut en retirer tout l'acide métallique.

2° La matière est attaquée au rouge par le bisulfate de potasse; on traite ensuite comme il a été expliqué au paragraphe précédent pour le procédé n° 2 de séparation de l'acide tantalique.

3° On entraîne le gallium par le sulfure de manganèse, en prenant les précautions décrites au paragraphe précédent, à l'occasion du procédé n° 4 du dosage de l'acide tantalique.

La limpidité de la solution tartrique ammoniacale est plus facile à obtenir avec l'acide niobique que dans le cas de l'acide tantalique. De même que le Ta^2O^5, le Nb^2O^5 se dépose spontanément après quelques jours; il faut donc filtrer aussitôt que le sulfure de manganèse s'est rassemblé.

4° La séparation de la galline d'avec l'acide niobique s'obtient très convenablement en traitant par le gaz sulfhydrique la solution sulfurique préalablement additionnée d'acide tartrique, d'acide arsénieux et d'un excès d'acétate acide d'ammoniaque. Si la liqueur est trouble, on l'éclaircit en la chauffant un peu avant d'y faire passer le gaz sulfhydrique.

Il paraît ne rester que peu ou point d'acide niobique dans le sulfure d'arsenic gallifère.

Cette méthode convient surtout (ainsi que la précédente) pour la recherche et la concentration de faibles quantités de galline perdues dans beaucoup d'acide niobique.

5° L'ammoniaque peut enfin servir à séparer la galline d'avec l'acide niobique; on suit la marche donnée au paragraphe précédent pour le procédé n° 3, relatif à l'acide tantalique.

L'acide niobique n'est pas tout à fait aussi insoluble dans l'ammoniaque que l'acide tantalique; toutefois, la proportion d'acide niobique retenue dans la liqueur ammoniacale est assez faible.

Nota. — L'acide niobique est plus facilement attaqué que l'acide tantalique par la fusion avec le bisulfate d'ammoniaque; on n'a donc guère besoin de recourir à l'action du bisulfate de potasse au rouge, pour l'obtenir en solution.

§ 28.

Titane.

J'indiquerai cinq procédés, dont le plus généralement applicable est celui qui se fonde sur l'action de la potasse bouillante :

1° On traite la solution titanico-gallique par un léger excès de potasse et l'on fait bouillir pendant quelques minutes (1). Le précipité floconneux se rassemble rapidement et se filtre sans difficulté; après lavage à l'eau légèrement alcalinisée, il retient seulement de faibles traces de gallium qu'on retire en reprenant *à froid* par l'acide chlorhydrique étendu et renouvelant l'action de la potasse bouillante.

Le présent procédé réussit également bien, que l'on

(1) Dans ces conditions, il reste à peine de faibles traces d'acide titanique dans la liqueur alcaline filtrée. Ces traces d'acide titanique sont absolument négligeables quand le volume du liquide n'est pas très considérable; si on voulait les extraire de la galline obtenue en dernier lieu, il faudrait reprendre celle-ci par un peu d'acide chlorhydrique et traiter la solution, aussi concentrée que possible, par un très léger excès de potasse bouillante.

parte soit du produit de la dissolution du tétrachlorure de titane dans l'acide chlorhydrique étendu, soit de la liqueur obtenue en reprenant par les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus l'acide titanique préalablement précipité par la potasse, soit enfin du sulfate, soluble à froid, résultant de l'attaque des composés titaniques par l'acide sulfurique bouillant, ou par le bisulfate d'ammoniaque en fusion.

2° L'acide titanique gallifère est chauffé avec de l'acide sulfurique concentré. *Après refroidissement,* la masse est dissoute dans beaucoup d'eau, puis on la fait bouillir. Le précipité renferme la majeure partie de l'acide titanique, dont il reste néanmoins une portion notable dans la solution. On évapore celle-ci jusqu'à expulsion d'une grande partie de l'acide sulfurique; il faut cependant qu'il y ait encore un peu de cet acide à l'état libre. On laisse refroidir, on reprend par l'eau et l'on fait de nouveau bouillir.

La matière se scinde ainsi assez rapidement en deux fractions : (A) précipité contenant presque tout le titane et de faibles traces de gallium : (B) liqueur retenant le gallium avec un peu d'acide titanique.

Le précipité (A) étant redissous dans l'acide sulfurique chaud et la solution étendue traitée comme il vient d'être dit, les traces de gallium sont facilement enlevées. Mais la liqueur (B) retient toujours une petite quantité d'acide titanique, parce qu'on ne saurait pousser l'élimination de l'acide sulfurique libre au delà d'une certaine limite sans provoquer la formation du sous-sulfate peu soluble de gallium pendant l'ébullition des liqueurs étendues. Il est vrai qu'une bonne part de ce sous-sulfate de gallium repasse en solution pendant le refroidissement de la liqueur non filtrée. La plus ou moins complète précipitation de l'acide titanique dépend donc de la proportion de galline contenue dans le mélange. Les dernières traces d'acide

titanique sont enlevées par la potasse bouillante en suivant les indications du procédé n° 1.

Malgré cette petite complication analytique, la précipitation du titane par l'ébullition des solutions sulfuriques très étendues peut avantageusement servir, ne fût-ce qu'à concentrer rapidement dans un volume restreint de faibles quantités de galline disséminées au milieu de beaucoup d'acide titanique.

Si la matière à analyser était difficilement attaquable par l'acide sulfurique bouillant, on la fondrait avec du bisulfate d'ammoniaque. Le produit de cette opération serait repris par l'eau, bouillie après addition d'eau régale, afin de détruire les sels ammoniacaux, enfin évaporé jusqu'à l'apparition des vapeurs sulfuriques. On retomberait dès lors dans le cas de l'attaque à l'acide sulfurique seul.

3° Dans la solution chlorhydrique ou sulfurique, on entraîne le gallium par le sulfure d'arsenic, toujours en présence d'un excès d'acétate acide d'ammoniaque. Il faut faire passer le gaz sulfhydrique dans le liquide aussitôt après l'introduction de l'acétate d'ammoniaque : il arrive parfois en effet que de l'acide titanique se précipite peu à peu spontanément au sein de la liqueur acétique.

On obtient rarement ainsi du premier coup un sel de gallium absolument exempt d'acide titanique, mais on peut transformer la galline titanifère en sulfate et appliquer une seconde fois la même méthode, dont l'objet principal est la concentration des traces de gallium disséminées dans une grande masse d'acide titanique.

4° De l'acide tartrique et un sel de manganèse sont introduits dans la solution sulfurique ou chlorhydrique ; on sursature par l'ammoniaque et l'on ajoute un excès de sulfhydrate d'ammoniaque. Le sulfure de manganèse est très soigneusement lavé, puis traité par un des procédés indiqués au § 34.

Cette méthode, de même que la précédente, est surtout applicable à l'extraction de traces de galline mêlées avec de grandes quantités d'acide titanique.

5° Quand le mélange titanico-gallique est en solution chlorhydrique, on peut évaporer à sec (en poussant à la fin la température jusque vers 120°) et traiter le résidu à chaud par l'acide chlorhydrique étendu. Il ne reste avec l'acide titanique que des traces de gallium, négligeables dans une analyse ordinaire; mais, dans une analyse rigoureuse, il serait nécessaire d'attaquer le résidu titanique par l'acide sulfurique ou par le bisulfate d'ammoniaque et d'extraire les traces de gallium au moyen d'un des autres procédés.

L'acide titanique, obtenu par évaporation de sa solution chlorhydrique, traverse facilement les filtres ordinaires; la liqueur ne passe claire que lorsqu'on y fait dissoudre du chlorhydrate d'ammoniaque et que l'on se sert d'un filtre à contexture serrée (1).

§ 29.

Silicium.

Le procédé suivant a seul été étudié; c'est du reste celui qui sert d'ordinaire pour séparer la silice d'avec la plupart des autres substances.

La solution (2) est fortement acidifiée par l'acide chlor-

(1) J'emploie souvent le procédé suivant qui, à ma connaissance, n'a pas encore été indiqué. Du papier à filtre est bouilli avec de l'eau régale, jusqu'à ce que la masse se soit fluidifiée; on verse alors dans une grande quantité d'eau et on lave par décantation, ou autrement, le précipité blanc qui s'est formé. Pour donner à un filtre une contexture très serrée, on le remplit de cette matière, préalablement délayée dans l'eau de façon à former une bouillie très claire, et on laisse le tout s'égoutter. Le papier se recouvre ainsi d'une couche qui en obstrue les pores. On peut, en outre, mêler avec le liquide à filtrer un peu de la même matière en pâte.

(2) S'il existe de l'acide sulfurique libre dans la liqueur, on le sature par un alcali fixe.

hydrique et évaporée à siccité, d'abord à une température d'environ 100°, puis, à la fin, quand toute trace de liquide visible a disparu, on maintient l'essai vers 120° ou 125° pendant quinze à vingt minutes.

Après refroidissement, la masse est humectée avec de l'acide chlorhydrique étendu, et l'on effectue une seconde évaporation à sec dans les mêmes conditions.

Le mélange de silice et de sels galliques est arrosé d'un peu d'acide chlorhydrique, puis chauffé vers 100° pendant quelques minutes (1), en ayant soin qu'aucune partie de la matière ne se dessèche; on ajoute alors de l'eau et l'on chauffe jusqu'au voisinage de l'ébullition, en agitant le liquide.

La silice est recueillie sur un filtre et longuement lavée, d'abord avec de l'eau aiguisée par l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure. Le gallium s'extrait aisément de la liqueur filtrée.

Quelque soin qu'on ait apporté au lavage de la silice, il reste presque toujours avec cette substance de faibles traces de galline. Dans une analyse exacte, surtout s'il y a une quantité importante de silice, il faut reprendre par la potasse, sursaturer d'acide chlorhydrique et traiter comme il est dit plus haut.

§ 30.

Molybdène.

On peut suivre les trois méthodes suivantes, dont la dernière n'est toutefois qu'approximative et doit s'employer concurremment avec une des deux autres.

1° La solution chlorhydrique, notablement acide, est saturée de gaz sulfhydrique à froid. Il se dépose du sulfure

(1) Ceci est nécessaire pour dissoudre entièrement les oxychlorures de gallium qui ont pris naissance lors de la dessiccation.

de molybdène qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique et saturée de gaz sulfhydrique. Le liquide clair, maintenu pendant quelque temps à une température d'environ 70°, puis soumis à l'ébullition, fournit encore du sulfure de molybdène qui est reçu sur un filtre et lavé à l'eau acidifiée par HCl.

Après ces opérations, la liqueur n'est point exempte de molybdène; il faut la concentrer et recommencer le traitement ci-dessus jusqu'à ce que la saturation par le gaz sulfhydrique à froid et l'ébullition subséquente ne développent plus aucune coloration brune.

Quand le volume du liquide ne dépasse pas quelques centimètres cubes, ce qu'il peut rester de molybdène non précipité par le gaz sulfhydrique est absolument négligeable; mais, lorsqu'on opère sur un mélange renfermant beaucoup de gallium et très peu de molybdène, il est bon de combiner le présent procédé et celui qui est décrit plus loin sous le n° 3.

Le chlorure rouge (1) de molybdène et *surtout le chlorure bleu* (2) sont bien plus lentement précipités par le gaz sulfhydrique que les solutions d'acide molybdique. Avant de traiter par l'hydrogène sulfuré, on oxydera donc à chaud les composés inférieurs du molybdène au moyen de quelques gouttes d'acide nitrique dont l'excès sera détruit par ébullition avec de l'acide chlorhydrique.

2° La précipitation du sulfure de molybdène est plus rapide en opérant comme il suit.

La solution est sursaturée par l'ammoniaque et additionnée de sulfure d'ammonium. Surtout à une douce chaleur, il se développe bientôt une coloration jaune rouge;

(1) Préparé en réduisant par le zinc une solution chlorhydrique d'acide molybdique.

(2) Obtenu en traitant par la potasse un mélange de chlorure rouge et de solution chlorhydrique d'acide molybdique, puis sursaturant par l'acide chlorhydrique.

on sursature alors par l'acide chlorhydrique étendu qui précipite le sulfure de molybdène. On chauffe modérément jusqu'à expulsion de l'hydrogène sulfuré; on filtre et on lave à l'acide chlorhydrique étendu.

Il ne reste que peu de molybdène dans la liqueur claire; pour l'en retirer, on réduit le volume du liquide en détruisant les sels ammoniacaux par ébullition avec de l'eau régale et l'on traite le produit comme la solution primitive.

Généralement, après deux opérations ainsi conduites, il ne reste plus que de très faibles traces de molybdène mêlées avec le sel de gallium; dans une analyse rigoureuse, on peut cependant avoir recours au procédé suivant (n° 3) afin d'éliminer la grande masse du gallium.

Malgré de bons lavages à l'acide chlorhydrique étendu, le sulfure de molybdène, obtenu dans les conditions actuelles, retient une très petite quantité de gallium. Pour être exact, il faut donc reprendre par l'eau régale, chasser l'acide nitrique et traiter comme devant.

De même que pour l'application du procédé n° 1, on fera préalablement passer à l'état de chlorure molybdique les chlorures rouge et bleu.

3° La liqueur est additionnée d'acide sulfurique et de sulfate d'ammoniaque en quantités légèrement supérieures à celles qui sont nécessaires pour former de l'alun avec tout le gallium. Si les métaux ne sont pas déjà à l'état de chlorures, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, puis on concentre jusqu'à ce que le refroidissement fasse apparaître des cristaux d'alun; on ajoute alors très peu d'acide chlorhydrique et on agite la masse avec trois ou quatre fois son volume d'alcool à $\frac{85}{100}$. Quand le sel s'est bien déposé, on le recueille sur un filtre et on le lave à l'alcool à $\frac{85}{100}$ pour le reprendre ensuite par l'eau.

Cette nouvelle solution reçoit un petit fragment de bisulfate d'ammoniaque, quelques gouttes d'acide chlorhy-

drique, et est concentrée, puis traitée comme la liqueur primitive.

Il suffit de deux ou trois cristallisations de l'alun, faites de cette façon, pour le priver de toute trace appréciable de molybdène.

Le séparation réussit avec les chlorures de molybdène rouge et bleu, ainsi qu'avec l'acide molybdique.

Les liquides qui renferment le molybdène, en même temps qu'un peu de gallium, sont évaporés pour chasser l'alcool et traités par l'un des procédés n°s 1 et 2.

Nota. — En résumé, dans une analyse rigoureuse, il faut commencer par enlever le plus de molybdène possible à l'état de sulfure, diminuer ensuite fortement la masse en transformant la majeure partie du gallium en alun, et précipiter par le gaz sulfhydrique les traces de molybdène contenues dans la liqueur finale de faible volume.

Comme la cristallisation de l'alun peut s'opérer sur le sel provenant de o^gr^, 01 de gallium, on voit que la quantité de molybdène échappant à l'action des procédés n°s 1 et 2 sur une liqueur de volume aussi restreint est tout à fait négligeable.

§ 31.

Tungstène.

Un seul procédé a donné de bons résultats.

Les divers composés du tungstène sont d'abord ramenés à l'état de tungstate ammoniacal ou alcalin, transformation facile à réaliser.

Le mélange de tungstate et de combinaisons gallic[illegible]ues est additionné d'un notable excès d'acide chlorhydrique et évaporé, *à chaud,* jusqu'à presque dessiccation. Pendant cette opération, l'acide tungstique blanc se déshydrate partiellement et devient jaune. On ajoute alors un peu d'eau et l'on évapore de nouveau, sans dessécher cependant tout à fait la masse, sur laquelle est enfin versée une assez forte

quantité d'eau très faiblement aiguisée d'acide chlorhydrique; on chauffe modérément et l'on filtre.

La liqueur claire, exempte d'acide tungstique, renferme le gallium. Quant au précipité, il ne retient que des traces de gallium qui se retirent aisément en reprenant par l'ammoniaque et évaporant une seconde fois en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, suivant la marche ci-dessus indiquée.

§ 32.

Vanadium.

J'ai trouvé quatre procédés, parmi lesquels il n'y en a qu'un seul (celui du n° 1) qui, appliqué isolément, permette d'effectuer exactement cette analyse, qu'on réussit cependant très bien en combinant plusieurs méthodes (*voir* à la fin du présent paragraphe).

1° La solution chlorhydrique (1), légèrement acide, est additionnée d'acide arsénieux et d'un excès d'acétate acide d'ammoniaque, puis traitée par un courant de gaz sulfhydrique. Dans ces conditions, le vanadium n'est pas précipité.

Le sulfure d'arsenic gallifère est traité comme d'usage pour en extraire le gallium.

Ce procédé est surtout avantageux pour extraire des traces de gallium mêlées avec beaucoup de composés du vanadium.

2° On neutralise presque complètement par l'ammoniaque la solution chlorhydrique du composé vanadique, ou vanadeux, gallifère et l'on ajoute goutte à goutte un excès de sulfure d'ammonium en agitant la liqueur. Un excès d'acide chlorhydrique étendu est ensuite versé goutte à

(1) Renfermant du sel bleu provenant de la dissolution du tétrachlorure de vanadium dans l'eau, de l'acide vanadique, du chlorure vert obtenu en attaquant l'acide vanadique par l'acide chlorhydrique à chaud, ou ces trois composés mélangés.

goutte, toujours en agitant. Il se précipite ainsi du sulfure de vanadyle qui est reçu sur un filtre et lavé à l'acide chlorhydrique très étendu chargé d'hydrogène sulfuré. On fait bouillir la liqueur claire avec de l'eau régale, afin de détruire les sels ammoniacaux et de diminuer le volume; on chasse les dernières traces d'acide nitrique et l'on traite de nouveau comme il est dit ci-dessus.

Après six ou sept opérations semblables, il ne reste plus avec le chlorure de gallium qu'une très petite quantité de vanadium. Quant aux divers sulfures de vanadyle obtenus; ils retiennent des traces de gallium qu'on sépare en dissolvant dans l'eau régale et recommençant la série des traitements par le sulfhydrate d'ammoniaque et l'acide chlorhydrique étendu.

On voit que le procédé actuel est long et assez peu applicable, hors certains cas particuliers.

3° La solution chlorhydrique du composé vanadique, ou vanadeux, gallifère, est sursaturée par l'ammoniaque et on la fait bouillir jusqu'à ce qu'un papier de tournesol, placé d'avance dans la liqueur, commence à passer au rouge. Il est prudent de ne pas pousser plus loin l'ébullition, afin d'éviter la formation d'une notable quantité de vanadate acide d'ammoniaque (de couleur jaune), qui paraît dissoudre des traces de galline.

Il arrive parfois que la solution portée à l'ébullition reste colorée en noirâtre ou en vert foncé. Dans ce cas, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque et l'on recommence l'ébullition; ordinairement le liquide se décolore; si cependant cet effet ne se produisait pas, on l'obtiendrait sûrement par l'addition de quelques gouttes d'eau oxygénée.

Malgré le soin apporté à l'opération, les liqueurs filtrées, riches en vanadium, retiennent des traces, assez faibles mais non négligeables, de gallium. De son côté, la galline entraîne du vanadium; on la reprend donc par l'acide

chlorhydrique et l'on renouvelle l'ébullition ammoniacale, sans toutefois arriver de cette façon à l'élimination complète du vanadium.

En définitive, le présent procédé conduit seulement à obtenir rapidement : d'une part, une liqueur contenant la grande masse du vanadium avec des traces de gallium; d'autre part, un précipité renfermant presque tout le gallium avec une certaine quantité de vanadium.

4° Le mélange de sels de gallium et de composés vanadiques, ou vanadeux, est additionné d'acide sulfurique et de sulfate d'ammoniaque. On fait cristalliser l'alun ammoniaco-gallique en conduisant l'opération ainsi qu'il a été dit au § 30, à l'occasion du procédé n° 3, proposé pour séparer le gallium d'avec le molybdène.

Après deux ou trois cristallisations de l'alun, celui-ci est exempt de vanadium; mais il reste naturellement une petite quantité de gallium dans la liqueur vanadique.

Nota.— En résumé, s'il s'agit d'une analyse rigoureuse, voici comment j'opère dans les trois cas suivants, qui seuls peuvent se présenter :

(A) *Il y a beaucoup de vanadium et très peu de gallium.* — On a recours au procédé n° 1, c'est-à-dire à l'entraînement du gallium par le sulfure d'arsenic.

(B) *Il y a très peu de vanadium et beaucoup de gallium.* — L'immense majorité du gallium est enlevée sous forme d'alun (procédé n° 4) et la liqueur rentre dans le cas (C) suivant.

(C) *Le gallium et le vanadium sont l'un et l'autre en quantités notables.* — On commence par opérer deux ébullitions ammoniacales successives (procédé n° 3), ce qui donne de la galline vanadifère et une solution riche en vanadium et très pauvre en gallium; cette solution est traitée comme (A).

On transforme la galline vanadifère en alun exempt de vanadium. Les eaux mères, soumises à l'ébullition ammo-

niacale, fournissent encore une liqueur vanadique très pauvre en gallium, à réunir à (A), et une petite quantité de galline vanadifère d'où l'on extrait un peu d'alun gallique pur.

Lorsque la masse est devenue trop faible pour permettre une préparation d'alun, on la joint aux liqueurs (A), qui sont toutes à la fois privées de gallium par le sulfure d'arsenic (procédé n° 1).

§ 33

Uranium.

Les quatre méthodes suivantes permettent d'effectuer des analyses rigoureuses. L'uranium doit se trouver dans le mélange à l'état de sel jaune de peroxyde.

1° On traite, à l'ébullition, la solution chlorhydrique, légèrement acide, par un excès d'hydrate cuivrique. Le dépôt contient tout le gallium, ainsi qu'une assez sensible portion de l'uranium; on le reprend par l'acide chlorhydrique, on étend d'eau et l'on fait bouillir de nouveau en présence d'un excès d'hydrate cuivrique. Avec 10 ou 15 parties d'uranium contre 1 partie de gallium, il faut quatre précipitations successives par l'hydrate cuivrique. L'uranium est alors entièrement contenu dans les liqueurs qu'on acidifie et qu'on fait traverser par un courant de gaz sulfhydrique; du sulfure de cuivre se dépose et le sel d'uranium s'obtient en évaporant la liqueur filtrée.

2° Si, en même temps que l'uranium, il y a du fer à enlever, on réduit préalablement à chaud par le cuivre métallique, puis on fait bouillir avec un excès de protoxyde de cuivre. Quatre opérations successives suffisent pour débarrasser complètement 1 partie de gallium de 10 à 15 parties d'uranium.

Nota. — Il est à remarquer que la présence de quantités assez fortes de sels alcalins ne s'oppose pas à l'application

des deux méthodes précédentes, qui peuvent dès lors servir pour l'analyse d'un mélange de galline et d'uranate alcalin.

3° La solution chlorhydrique, légèrement acide, est additionnée d'un excès d'acétate acide d'ammoniaque, ainsi que d'une certaine quantité de chlorure de zinc exempt de gallium ; on fait ensuite passer un courant de gaz sulfhydrique. Le sulfure de zinc entraîne le gallium, tandis que l'uranium reste en solution. Seulement, le sulfure de zinc, étant fort difficile à laver complètement, doit être repris par l'acide chlorhydrique et reprécipité en liqueur acétique. Le gallium se sépare du zinc, ainsi qu'on le verra au § 38. Quant à l'uranium, on le retire en évaporant les liqueurs avec un excès d'acide chlorhydrique, pour chasser l'acide acétique, et détruisant ensuite les sels ammoniacaux par l'eau régale.

Il est essentiel de mettre dans la liqueur assez de chlorure de zinc pour que le sulfure de zinc puisse entraîner tout le gallium. On ajoutera donc quelques gouttes de chlorure de zinc aux liqueurs sulfhydriques filtrées et l'on s'assurera de l'absence du gallium dans le dernier sulfure obtenu.

Les sels alcalins n'entravent pas la séparation de l'uranium d'avec le gallium au moyen du sulfure de zinc.

Le présent procédé est applicable à la recherche de faibles traces de gallium au milieu de grandes masses de composés uraniques, surtout en présence de métaux tels que l'aluminium. Mais, quand cela est possible, il vaut mieux se servir des réactions de l'hydrate cuivrique et du cuivre + protoxyde de cuivre (procédés nos 1 et 2).

4° Par un petit excès de potasse caustique, on précipite l'uranium sous forme d'uranate alcalin, retenant à peine une faible trace de galline et s'en dépouillant totalement s'il est repris par l'acide chlorhydrique et formé de nouveau en solution potassique. Les liqueurs réunies contien-

nent tout le gallium et des traces d'uranium. Ces liqueurs sont légèrement sursaturées d'acide chlorhydrique, additionnées d'un excès d'hydrate cuivrique et portées à l'ébullition; la galline se précipite complètement. Dans le liquide filtré, on sépare le cuivre, le potassium et l'uranium par les procédés connus.

Quand la potasse employée renferme un peu de carbonate (cas assez fréquent), la proportion d'uranium non précipité s'accroît sensiblement; mais cela est sans inconvénient, puisque la séparation du gallium d'avec cet uranium dissous s'opère plus tard sous l'action de l'hydrate cuivrique.

§ 34.

Manganèse.

J'ai reconnu l'efficacité des neuf procédés suivants :

1° On traite la liqueur bouillante par un excès de potasse. Le précipité retient une quantité non négligeable de galline; on le reprend donc par l'acide chlorhydrique et l'on fait agir de nouveau la potasse bouillante. Cette opération est faite successivement trois ou quatre fois. Les liqueurs alcalines réunies sont concentrées et filtrées, pour séparer un peu d'oxyde brun de manganèse. On enlève la galline aux sels alcalins par l'ébullition ammoniacale ou par l'hydrate cuivrique.

Quand la proportion de manganèse est très considérable, le procédé actuel perd une grande partie de ses avantages, à cause de la difficulté de laver complètement des masses volumineuses d'oxyde de manganèse.

2° La solution chlorhydrique, notablement acide, est maintenue à l'ébullition pendant quelques minutes (ce qui réduit les persels de manganèse); on la sursature alors légèrement par l'ammoniaque et l'on fait bouillir jusqu'à ce que le papier de tournesol ait commencé à virer franchement du bleu au rouge. La galline obtenue retient parfois

des traces d'oxyde brun de manganèse; on la reprend alors par l'acide chlorhydrique et l'on renouvelle l'ébullition ammoniacale, toujours en ayant soin de n'ajouter l'ammoniaque qu'à chaud et après quelques minutes d'ébullition de la liqueur acide.

3° Le carbonate de baryte sépare la galline à froid (en douze à dix-huit heures), laissant le chlorure de manganèse dissous. Des traces de manganèse peuvent néanmoins se trouver dans le précipité, mais elles s'éliminent ultérieurement, sans aucune difficulté, si l'on opère la séparation du baryum d'avec le gallium au moyen de l'ébullition ammoniacale ou de l'hydrate cuivrique.

4° On peut également se servir de carbonate de chaux, dont l'emploi se fait à froid d'une façon tout à fait semblable à celui du carbonate de baryte.

5° Quand il y a du fer en présence, il est souvent avantageux d'éliminer une bonne part de ce métal, en même temps que le manganèse; pour cela, on réduit à chaud la liqueur acide par le gaz sulfureux, ou par un sulfite alcalin. Après quelques instants d'ébullition, on ajoute un petit excès de carbonate de chaux et l'on filtre.

La séparation de la chaux d'avec la galline se fait comme à l'ordinaire (*voir* § 18).

Cette méthode est surtout utile dans l'extraction du gallium de ses minerais plus ou moins manganésifères et ferrifères.

6° L'hydrate cuivrique, employé à chaud, offre un excellent moyen de séparer exactement le gallium d'avec le manganèse. L'opération se conduit ainsi qu'il a été dit au § 4.

7° En présence du fer, il y a presque toujours intérêt à réduire d'abord la liqueur par le cuivre métallique et à précipiter la galline par le protoxyde de cuivre. L'exactitude est aussi grande qu'avec l'hydrate cuivrique. Pour les détails de l'expérience, on suit les indications du § 5.

8° Lorsque la quantité de galline est très faible par rapport à la masse des sels de manganèse, il peut quelquefois être avantageux d'utiliser la réaction du sulfure d'arsenic formé au sein d'une liqueur additionnée d'un excès d'acétate acide d'ammoniaque. Le sulfure de manganèse ne se forme pas dans ces conditions. La séparation est très bonne.

9° La réaction du prussiate jaune de potasse est applicable à la précipitation du gallium mélangé de composés du manganèse; mais il faut opérer d'une façon spéciale, car la présence du chlorure de manganèse modifie l'action du prussiate de potasse sur le chlorure de gallium.

Si l'on fait deux parts égales d'une solution très étendue et très acide (1) de chlorure de gallium et que dans une de ces liqueurs on introduise du chlorure de manganèse, l'addition de la même quantité, très petite, de prussiate potassique produit des effets fort différents dans les deux vases. La solution de gallium pur se trouble abondamment en blanc bleuâtre, tandis que celle qui renferme du manganèse donne un précipité brun rougeâtre, lequel d'ailleurs contient le gallium.

Ce précipité brun se redissout quand on le chauffe avec son eau mère (additionnée au besoin d'une quantité supplémentaire d'acide chlorhydrique) et se régénère ensuite lentement après le refroidissement.

Le précipité formé dans la liqueur ne contenant que du gallium étant dissous à l'ébullition, après addition de $MnCl^2$ et de HCl à son eau mère, il se produit par le refroidissement un dépôt brun rougeâtre (2).

(1) Contenant $\frac{1}{3}$ de son volume d'acide chlorhydrique concentré.

(2) La formation du précipité brun paraît due à une absorption d'oxygène, car elle est beaucoup plus facile quand le $MnCl^2$ contient un peu de sesquichlorure. Parfois le dépôt, formé en premier lieu dans le mélange des chlorures de gallium et de manganèse, est blanc ou à peine

Quand on maintient à une température de 70° à 80° une solution chlorhydrique, limpide et très acide, contenant du chlorure de gallium, un excès de protochlorure de manganèse et du prussiate jaune de potasse, il ne tarde pas à se former un trouble, non plus brun, mais bleu (il se forme toujours dans ces conditions une certaine quantité de bleu de Prusse). Ce précipité contient tout le gallium.

En opérant comme il suit, on obtient par le prussiate de potasse une bonne séparation du gallium d'avec le manganèse.

La solution, contenant environ un tiers de son volume d'acide chlorhydrique concentré, est portée à 70°; on ajoute alors une quantité de prussiate de potasse, pas trop grande, mais cependant plus forte que s'il s'agissait de précipiter le même poids de gallium à froid en l'absence du manganèse.

La liqueur est agitée fréquemment et maintenue à 70° pendant environ trente à soixante minutes, puis filtrée; le dépôt est lavé avec de l'eau contenant un quart de son volume d'acide chlorhydrique et chauffée à 70°.

Si l'addition du prussiate de potasse à la liqueur portée à 70° faisait prendre à celle-ci une couleur brune (ou brun rosé), on l'éclaircirait en la portant pendant quelques instants vers 100° et en y ajoutant au besoin un petit surcroît d'acide chlorhydrique. Cependant il vaut mieux réduire d'avance le persel de manganèse par l'acide sulfureux, dont quelques traces, laissées dans la solution, n'empêchent pas la précipitation du gallium par le prussiate à 70°.

1^{mgr} de gallium (correspondant à environ $2^{mgr},5$ de chlorure de gallium Ga^2Cl^6) se retrouve de cette façon, sans perte appréciable, dans 200^{cc} d'une liqueur très acide con-

rosé. Il suffit ordinairement de dissoudre par la chaleur pour qu'après refroidissement le précipité brun prenne naissance.

tenant $12^{gr},5$ de chlorure anhydre de manganèse. La limite de sensibilité du procédé est même certainement ici fort loin d'être atteinte, bien que la liqueur contienne seulement $\frac{1}{200000}$ de gallium et que le rapport entre les chlorures de gallium et de manganèse soit $\frac{1}{5000}$.

Les faibles traces de manganèse retenues par le prussiate de gallium s'éliminent d'elles-mêmes pendant les traitements nécessaires pour séparer la galline d'avec l'oxyde de fer.

§ 35.

Fer.

On peut suivre trois méthodes principales :

1° La potasse bouillante précipite le peroxyde de fer et retient la galline. L'oxyde ferrique entraîne toutefois une quantité non négligeable de galline; il est donc nécessaire de le redissoudre dans l'acide chlorhydrique et de le précipiter de nouveau par la potasse bouillante.

Généralement, il suffit de quatre ou cinq opérations semblables pour ne laisser dans l'oxyde de fer que des traces insignifiantes de galline.

Les liqueurs alcalines sont réunies, concentrées, filtrées afin de recueillir un peu de peroxyde de fer qui s'en est séparé, enfin traitées par l'ébullition ammoniacale, l'hydrate cuivrique ou, mieux encore, par le cuivre + protoxyde de cuivre. Ce dernier procédé d'extraction du gallium offre l'avantage d'éliminer du même coup la presque totalité des faibles traces de fer retenues dans les liqueurs alcalines.

A la fin de l'analyse, il est bon de reprendre par l'acide chlorhydrique la galline obtenue et de traiter la liqueur par un petit excès de potasse bouillante qui sépare quelques légères traces d'oxyde ferrique.

2° On réduit, à chaud, la liqueur chlorhydrique par le cuivre métallique et on l'additionne d'un petit excès de

protoxyde de cuivre. La peroxydation d'un peu de fer étant pratiquement inévitable pendant la filtration, le dépôt doit être repris par l'acide chlorhydrique et la même opération répétée jusqu'à ce qu'il ne reste plus, avec la galline, qu'une très petite quantité d'oxyde ferrique, ce qu'on obtient généralement en trois ou quatre fois.

La dernière solution chlorhydrique, fortement acide, est traversée par un courant d'hydrogène sulfuré (qui enlève le cuivre), filtrée et concentrée; le reste du fer s'élimine par deux ou trois traitements successifs à la potasse bouillante.

3° Surtout dans l'extraction rapide du gallium de ses minerais très ferrugineux, il est commode de réduire, à chaud, la liqueur chlorhydrique acide au moyen du gaz sulfureux (ou par un sulfite alcalin), puis d'y ajouter un excès de carbonate calcique. Trois ou quatre opérations semblables permettent de ne laisser que fort peu de fer dans le mélange de galline et de carbonate de chaux. La séparation du calcium d'avec le gallium s'obtient par un des procédés indiqués au § 18.

Le présent procédé, bien que suffisamment exact dans beaucoup de circonstances, ne présente pas une aussi grande sensibilité que celui qui se fonde sur l'action du cuivre + protoxyde de cuivre (procédé n° 2).

Nota. — Quand il s'agit d'une analyse rigoureuse, on choisit, suivant les cas, entre les deux premiers procédés qui viennent d'être indiqués.

Avec peu de fer et beaucoup de gallium, l'action de la potasse est recommandable; mais, quand le fer est abondant, l'opération devient pénible, car les lavages de grandes quantités de peroxyde de fer présentent des difficultés. Dans ce cas, il vaut mieux commencer par trois ou quatre traitements au cuivre et protoxyde de cuivre; la petite quantité de fer restante s'élimine par la potasse.

J'ai obtenu de cette façon la séparation, sans perte ap-

préciable, de 1^{mgr} de gallium noyé dans le perchlorure de fer provenant de la dissolution par l'eau régale de 300^{gr} de clous ordinaires : soit $\frac{1}{300000}$ de gallium dans le fer. L'emploi de la potasse seule aurait bien difficilement conduit à ce résultat.

§ 36.

Cobalt.

J'ai étudié les sept procédés suivants, parmi lesquels quelques-uns ne doivent être considérés que comme des méthodes d'approximation utilisables seulement dans certains cas spéciaux :

1° Pour peu que la quantité de cobalt soit notable, la potasse bouillante ne donne pas de très bons résultats, à cause de l'entraînement relativement considérable de la galline par l'oxyde précipité. On a vu au § 34 qu'avec le manganèse il suffit généralement de trois ou quatre traitements à la potasse bouillante pour obtenir une séparation satisfaisante du gallium. Dans le cas actuel du cobalt, on retrouve encore des traces sensibles de gallium dans l'oxyde successivement précipité cinq fois par un excès de potasse, et cela en opérant sur une liqueur contenant seulement 5^{mgr} de gallium contre 2^{gr} à 3^{gr} d'oxyde de cobalt. Toutefois, après le septième traitement potassique, il ne reste plus de gallium dans l'oxyde de cobalt.

Le présent procédé ne convient donc que pour enlever de faibles quantités de cobalt mêlées avec beaucoup de gallium; le petit précipité d'oxyde de cobalt est ensuite débarrassé des dernières traces de galline par une des autres méthodes.

Les liqueurs potassiques filtrées retiennent souvent un peu de cobalt qui les teinte en bleu; l'exposition à l'air décolore ces solutions, en un ou deux jours à froid, ou en une heure à chaud; il se dépose de l'oxyde brun de cobalt.

2° Le carbonate de baryte n'opère du premier coup

qu'une séparation imparfaite du gallium d'avec le cobalt. Même à froid, après un contact de six heures seulement, le précipité contient des quantités très notables d'oxyde de cobalt, qu'on réduit néanmoins à fort peu de chose en répétant l'opération.

L'inconvénient de la précipitation d'une certaine quantité d'oxyde de cobalt en présence du carbonate de baryte est atténué par la séparation qui s'opère naturellement entre le gallium et le cobalt lors de l'ébullition ammoniacale ou du traitement à l'hydrate cuivrique, que l'on peut employer ensuite pour éliminer la baryte.

3° L'emploi du carbonate de chaux donne lieu aux mêmes observations que celui du carbonate de baryte.

Nota. — Contrairement à ce qui arrive avec les sels de zinc (*voir* § 38), il y a plus d'oxyde de cobalt dans le précipité formé par le carbonate de chaux que dans le dépôt qui s'obtient avec le carbonate de baryte.

4° Dans la réaction du carbonate de chaux, à l'ébullition, après réduction au moyen du gaz sulfureux, il se dépose également des quantités notables d'oxyde de cobalt, lesquelles néanmoins s'éliminent entièrement si l'on répète une ou deux fois l'opération et aussi lors de l'ébullition ammoniacale ou du traitement à l'hydrate cuivrique ayant pour but d'enlever la chaux.

5° L'ébullition convenablement prolongée, après sursaturation ammoniacale, permet de séparer très convenablement le gallium d'avec le cobalt; il faut seulement opérer sur une liqueur très acide, afin de produire une quantité suffisante de chlorure d'ammonium et avoir soin de faire préalablement bouillir pour détruire les persels de cobalt. On ne verse l'ammoniaque que pendant l'ébullition.

Les sels de purpuréocobaltiaque, qui se forment parfois en petite quantité, sont dissous et entraînés par les eaux de lavage.

La galline ainsi obtenue retient presque toujours des traces de cobalt qu'on élimine en reprenant par l'acide chlorhydrique et répétant le même traitement.

6° On arrive à d'excellents résultats au moyen de l'hydrate cuivrique. Il reste cependant des traces sensibles de cobalt dans le premier précipité obtenu, mais on s'en débarrasse rapidement au moyen d'une, ou, tout au plus, de deux autres opérations semblables.

7° En présence du fer, on a souvent intérêt à enlever dès l'abord la majeure partie de ce métal, en même temps que le cobalt; on applique alors le procédé qui consiste à réduire le persel de fer par le cuivre métallique et à précipiter ensuite la galline par le protoxyde de cuivre.

La séparation du cobalt est ainsi très bonne, bien que le premier précipité cuivrique contienne des traces sensibles de cobalt. Il suffit toutefois de renouveler la même opération une ou deux fois pour obtenir la galline tout à fait exempte d'oxyde de cobalt.

§ 37.

Nickel.

Sept procédés peuvent être employés, mais plusieurs d'entre eux ne donnent que des résultats approchés, ainsi qu'on va le voir.

1° L'oxyde de nickel, précipité par la potasse bouillante en excès, retient la galline avec encore plus d'énergie que ne le fait l'oxyde de cobalt. Pour une liqueur contenant 5^{mgr} de gallium et 2^{gr} à 3^{gr} d'oxyde de nickel, une très notable portion de la galline se retrouve dans le précipité après le septième traitement potassique.

Ce procédé ne saurait donc être appliqué, hors le cas d'une faible quantité de nickel mêlée avec beaucoup de gallium. L'oxyde de nickel gallifère serait ensuite analysé par une des autres méthodes.

2° On n'obtient du premier coup, avec le carbonate de baryte, qu'une séparation fort incomplète du gallium et du nickel. Au bout de six heures seulement de contact, à froid, l'excès de carbonate de baryte renferme déjà une quantité très notable d'oxyde de nickel.

Malgré cet inconvénient, le carbonate de baryte peut quelquefois être utilisé par suite de la diminution rapide de l'oxyde de nickel contenu dans le précipité quand on répète plusieurs fois l'opération et à cause de la séparation qui s'opère ultérieurement d'elle-même lors de l'ébullition ammoniacale, ou du traitement à l'hydrate cuivrique dont on se sert pour enlever la baryte.

3° La précipitation par le carbonate de chaux motive les mêmes observations que celle qui s'obtient au moyen du carbonate de baryte.

4° Quand on emploie le carbonate de chaux, à l'ébullition, après avoir réduit la liqueur au moyen du gaz sulfureux, il se dépose, en même temps que la galline, des quantités notables d'oxyde de nickel; on s'en débarrasse toutefois entièrement si l'on reprend le dépôt par l'acide chlorhydrique et si l'on répète une ou deux fois la même opération. L'oxyde de nickel resté dans le précipité s'élimine d'ailleurs sans autre soin lorsqu'on applique l'ébullition ammoniacale, ou l'hydrate cuivrique, dans le but d'enlever la chaux.

Le présent procédé est souvent avantageux quand il y a beaucoup de fer dans le mélange.

5° Une bonne séparation s'obtient par l'ébullition convenable de la solution sursaturée d'ammoniaque. La liqueur chlorhydrique primitive doit être très acide, afin de fournir une proportion suffisante de chlorure d'ammonium.

Surtout quand le nickel est abondant, le précipité contient des quantités non négligeables d'oxyde de ce métal;

on s'en débarrasse en appliquant de nouveau, une ou deux fois, le même procédé.

6° L'hydrate cuivrique est un excellent réactif à employer. Les traces d'oxyde de nickel entraînée, dans le précipité à la première opération s'éliminent aisément par un, ou, tout au plus, deux autres traitements semblables.

7° Les résultats sont également très bons lorsque, en présence du fer, on traite la liqueur, d'abord par le cuivre métallique, puis par un excès de protoxyde de cuivre. Des traces d'oxyde de nickel existent dans le premier précipité, mais une ou deux opérations supplémentaires semblables suffisent à les enlever complètement.

§ 38.

Zinc.

J'indiquerai six méthodes, dont quelques-unes ne sont que d'approximation.

1° La solution chlorhydrique très fortement acide (1) est sursaturée par l'ammoniaque et convenablement bouillie.

Si la galline obtenue contenait un peu d'oxyde de zinc, on reprendrait par l'acide chlorhydrique en excès et l'ébullition ammoniacale serait renouvelée.

2° L'hydrate cuivrique permet de séparer exactement le gallium d'avec le zinc ; on opère à chaud comme d'usage. Au besoin, on répète le traitement afin d'enlever les traces de zinc qui seraient restées dans le précipité cuprogallique.

3° Quand, outre le zinc, il y a du fer dans la solution, on peut réduire par le cuivre métallique et précipiter par l'oxyde cuivreux. On élimine les dernières traces de

(1) La présence d'une proportion notable de chlorure d'ammonium est nécessaire.

zinc, en renouvelant l'opération. La séparation est aussi rigoureuse qu'avec l'hydrate cuivrique. Le zinc est de cette façon beaucoup plus rapidement enlevé que le fer.

4° Le carbonate de chaux précipite la galline à froid, mais le dépôt contient des quantités très notables d'oxyde de zinc qu'on enlève en répétant plusieurs fois l'opération. Le carbonate de chaux sert principalement à concentrer le gallium sous un faible volume.

5° En présence du fer, on peut éliminer la majeure partie de ce métal, tout en rassemblant le gallium dans un volume restreint, au moyen de la réduction sulfureuse, suivie de l'ébullition sur un excès de carbonate de chaux; seulement, il reste une proportion très notable d'oxyde de zinc dans le premier dépôt, surtout si l'ébullition a été prolongée et si l'excès de carbonate de chaux est considérable.

Le présent procédé, assez peu applicable en analyse exacte, est fort avantageux pour l'extraction du gallium de ses minerais, puisque, en répétant deux ou trois fois cette facile opération, on élimine du coup la presque totalité du zinc, la majeure partie du fer et beaucoup d'autres corps.

6° On peut précipiter la galline à froid par le carbonate de baryte, mais il y a une quantité notable de zinc dans le dépôt; cette quantité dépasse même celle qui accompagne la galline dans le traitement au carbonate de chaux (procédé n° 4).

§ 39.

Cadmium.

Les six méthodes suivantes ont été étudiées :

1° La séparation ne s'obtient que d'une façon approchée au moyen de l'hydrogène sulfuré. La difficulté vient de ce que, en présence d'un excès notable d'acide chlorhy-

drique, le cadmium n'est pas complètement précipité, tandis qu'avec une solution à peine acide une portion du gallium reste dans le sulfure de cadmium.

Cependant on arrive à des résultats convenables par une succession d'opérations dont chacune fournit une quantité décroissante de sulfure de cadmium exempt de gallium. Pour cela, on traite la solution, assez notablement acide, par le gaz sulfhydrique, on reprend le sulfure de cadmium par l'acide chlorhydrique, on étend d'eau et l'on fait de nouveau passer l'hydrogène sulfuré. Cette réaction, répétée une ou deux fois, permet de recueillir bientôt la majeure partie du cadmium sous forme de sulfure dépouillé de gallium.

Les liqueurs qui contiennent tout le gallium, en même temps qu'un peu de cadmium, sont concentrées pour chasser le grand excès d'acide, étendues d'eau et saturées de gaz sulfhydrique. Le nouveau sulfure de cadmium est dissous et reprécipité une ou deux fois, afin de lui enlever le gallium. La répétition de ce traitement conduit à débarrasser le chlorure de gallium de toute trace sensible de cadmium.

2° Un excès de potasse bouillante précipite l'oxyde de cadmium et dissout la galline, dont il reste néanmoins une petite quantité dans le dépôt cadmique; celui-ci doit donc être repris par l'acide chlorhydrique et séparé de nouveau par la potasse. Quand le cadmium est peu abondant, il faut quatre ou cinq traitements semblables pour extraire tout le gallium.

Les liqueurs alcalines ne retiennent que de faibles traces de cadmium; afin de les en retirer, on sursature par un très léger excès d'acide chlorhydrique et l'on enlève la galline au moyen de l'hydrate cuivrique. La solution filtrée est additionnée d'un peu d'acétate d'ammoniaque et saturée de gaz sulfhydrique qui précipite les sulfures de cuivre et de cadmium. Ceux-ci sont repris par l'eau régale;

on évapore avec un excès d'acide chlorhydrique, pour détruire l'acide azotique, et on traite la liqueur chlorhydrique *très acide* par le gaz sulfhydrique. Le cuivre s'élimine ainsi sous forme de sulfure et l'on n'a plus qu'à concentrer pour obtenir le chlorure de cadmium.

Nota. — Les quatre procédés suivants sont plus expéditifs.

3° Une ébullition convenablement prolongée, après sursaturation ammoniacale, précipite la galline et laisse l'oxyde de cadmium dissous; mais la liqueur chlorhydrique primitive doit être très acide, afin de contenir ensuite une proportion suffisante de chlorure d'ammonium. La galline ainsi préparée retient d'assez faibles traces de cadmium, qu'on élimine par un second traitement semblable.

4° On réussit bien par l'emploi du prussiate jaune de potasse, pourvu que la liqueur contienne à peu près un tiers de son volume d'acide chlorhydrique concentré; le cyanoferrure de cadmium est alors maintenu en solution.

5° L'hydrate cuivrique précipite, à chaud, de la galline contenant à peine une trace de cadmium, qu'une seconde opération enlève totalement. C'est un excellent procédé.

6° Quand on désire se débarrasser d'une certaine quantité de fer, en même temps que du cadmium, la liqueur, légèrement acide, est réduite à chaud par le cuivre métallique, puis additionnée d'un petit excès de protoxyde de cuivre. La galline recueillie contient des traces de cadmium; on les fait disparaître par la répétition du même traitement.

Nota. — Les réactions de l'hydrate cuivrique et du cuivre + protoxyde de cuivre sont les plus recommandables entre toutes celles que j'ai étudiées.

§ 40.

Thallium.

Les huit méthodes suivantes sont avantageuses, bien qu'à des degrés divers :

1° L'ébullition, après sursaturation ammoniacale, donne de bons résultats avec le sulfate, le chlorure (1) ou le nitrate peu acide de thallium. Il faut préalablement ramener les sels thalliques au minimum par l'addition de quelques gouttes d'une solution d'acide sulfureux.

S'il reste de faibles traces de thallium dans le précipité, on les élimine entièrement en répétant une fois l'ébullition ammoniacale ; la galline obtenue ne donne alors au spectroscope aucun indice de la présence du thallium.

2° Le carbonate de chaux précipite la galline à froid sans insolubiliser de thallium, ou à peine de faibles traces qui disparaissent totalement par le fait des opérations destinées à enlever la chaux, telles, par exemple, que l'ébullition ammoniacale et la précipitation par l'hydrate cuivrique.

Avant d'ajouter le carbonate de chaux, on réduit la liqueur au moyen d'acide sulfureux.

3° Le carbonate de baryte se comporte comme celui de chaux et son emploi donne lieu aux mêmes remarques.

4° Le carbonate de chaux, ajouté en excès pendant l'ébullition de la liqueur et après réduction au moyen du gaz sulfureux, est d'un bon emploi quand on désire éliminer du même coup une certaine quantité de fer. Il y a des traces sensibles de thallium dans le précipité, mais elles disparaissent ultérieurement, en même temps que la chaux, par l'ébullition ammoniacale ou par un traitement à l'hydrate cuivrique.

---

(1) Dans le cas du chlorure, le thallium doit exister en assez faible quantité pour pouvoir se maintenir en solution.

5° L'hydrate cuivrique est le meilleur réactif qu'on puisse choisir, car la galline se précipite très complètement sans entraîner trace de thallium.

Les sels de thallium doivent être d'abord ramenés au minimum par l'acide sulfureux.

6° En présence de fer à éliminer partiellement, on traite la solution par le cuivre et le protoxyde de cuivre. La réaction est aussi complète qu'avec l'hydrate cuivrique et la galline obtenue est absolument privée de thallium.

7° Si la quantité de thallium n'est pas trop considérable (de façon que le protochlorure reste dissous), on peut précipiter le gallium par le prussiate jaune de potasse, dans une liqueur chlorhydrique très acide, à la température d'environ 70°.

Des traces de thallium souillent le dépôt qu'on reprend par un petit excès de potasse; on ajoute à la liqueur alcaline quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque récemment préparé (1) et l'on filtre pour séparer le sulfure de thallium. La solution claire est évaporée à petit volume, sursaturée par un grand excès d'acide chlorhydrique et additionnée d'un peu de prussiate de potasse. Le ferrocyanure de gallium se précipite.

Les traces très faibles de gallium, entraînées par la petite quantité de sulfure de thallium recueillie, sont généralement négligeables; au besoin, on les retirerait en suivant un des procédés décrits dans le présent paragraphe.

8° Le thallium peut être précipité par le chlorure platinique d'une solution alcoolique chargée d'acide chlorhydrique. Un courant prolongé (*voir* au § 54) d'hydrogène sulfuré enlève le platine contenu dans la liqueur, d'où l'on

(1) Si le sulfhydrate, au lieu d'être nouveau et incolore, est ancien et jaune, on n'obtient plus de sulfure noir ordinaire de thallium, mais un sulfure rouge-feu ou rouge brun, devenant rapidement fort dense et se dissolvant en proportion très sensible dans un excès de sulfhydrate jaune d'ammoniaque.

retire ensuite de la galline contenant seulement des traces de thallium.

Le chloroplatinate, mis en suspension dans de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, est traité par un courant de gaz sulfhydrique qui insolubilise le platine. Le sel de thallium obtenu ne contient pas de traces sensibles de gallium.

Nota. — La séparation du thallium d'avec le gallium ne réussit pas bien en précipitant la solution alcoolique par l'iodure de potassium; il reste du thallium dans la liqueur filtrée et des traces sensibles de gallium dans le dépôt.

Il n'est pas non plus avantageux de réduire le thallium à l'état métallique par une lame de zinc. On introduit ainsi dans l'analyse les impuretés si fréquemment contenues dans le zinc, et le thallium entraîne du gallium, à moins que la liqueur ne soit maintenue suffisamment acide; mais alors la précipitation du thallium est incomplète.

§ 41.

Indium.

Je n'ai trouvé que les deux procédés suivants :

1° Le cyanoferrure d'indium étant relativement assez soluble (surtout à la température de 60° à 70°) dans une liqueur contenant de un tiers à une moitié de son volume d'acide chlorhydrique concentré, on peut se servir du prussiate jaune de potasse pour extraire des quantités modérées d'indium mélangées avec beaucoup de gallium. Cependant, le cyanoferrure de gallium retient des traces sensibles d'indium et l'opération a besoin d'être répétée si l'on veut obtenir une séparation exacte.

Cet inconvénient et celui d'introduire dans l'analyse du fer, dont la séparation d'avec l'indium est assez laborieuse, rendent le présent procédé passablement long

d'exécution et délicat. L'emploi du prussiate de potasse n'est donc guère à recommander, hors le cas où l'on aurait à séparer, en même temps qu'un peu d'indium, d'autres métaux, tels que l'aluminium, le chrome ou le glucinium.

Nota. — De toutes les nombreuses méthodes que j'ai tenté d'appliquer, la suivante est la seule qui permette de faire une analyse prompte et rigoureuse.

2° On traite par un petit excès de potasse bouillante la solution convenablement concentrée. Il faut continuer l'ébullition pendant quelques minutes; car, à froid, l'oxyde d'indium n'est pas immédiatement précipité par la potasse.

L'indine retient seulement d'assez faibles traces de galline, qu'on élimine entièrement par une ou, tout au plus, deux répétitions du même traitement.

Les solutions potassiques ne renferment que de faibles traces d'indium, négligeables, quant au poids, si les masses de galline et d'indine sont petites et, par suite, le volume des liqueurs alcalines modéré. Pour retirer ces traces d'indium, on sursature par un très léger excès d'acide chlorhydrique, puis on précipite à la fois la galline et l'indine en faisant convenablement bouillir la liqueur, après sursaturation ammoniacale, ou mieux encore, au moyen de l'hydrate cuivrique.

Le chlorure mixte de gallium et d'indium est transformé en sulfate légèrement acide; on ajoute une certaine quantité de sulfate d'ammoniaque, peu supérieure à celle qui serait nécessaire pour transformer tout le sulfate de gallium en alun; enfin, on évapore à très petit volume. Après refroidissement, qu'il se soit formé déjà ou non des cristaux d'alun, la solution concentrée est additionnée de quatre à cinq fois son volume d'alcool titrant $\frac{70}{100}$ environ. L'agitation provoque le dépôt d'alun ammoniaco-gallique en poudre cristalline, qu'on lave une ou deux fois avec de

l'alcool à $\frac{70}{100}$. L'alun est ensuite repris par très peu d'eau chaude, contenant une trace d'acide sulfurique, et l'opération de la précipitation par l'alcool recommencée plusieurs fois.

L'immense majorité de la galline se trouve de cette façon transformée en alun ammoniaco-gallique exempt d'indium.

Les solutions alcooliques renfermant la petite quantité d'indium et du gallium sont évaporées à faible volume. On précipite les oxydes par l'ébullition ammoniacale (ou par l'hydrate cuivrique); on les dissout dans l'acide chlorhydrique et l'on fait agir la potasse bouillante. On obtient ainsi une petite quantité supplémentaire d'indine exempte de galline.

Maintenant, comme très peu de potasse suffit, les faibles traces d'indine, entraînées dans la solution alcaline, sont absolument sans intérêt. On pourrait d'ailleurs soumettre la dernière galline à la cristallisation alunique, si sa masse était notable.

Généralement, les traces d'indine, entraînées par la potasse, en même temps que la galline, sont entièrement éliminées après quatre cristallisations alcooliques de l'alun.

Avec de la galline contenant 4 pour 100 d'indine, il faut sept ou huit cristallisations de l'alun.

Ces opérations sur l'alun se font très rapidement et s'effectuent aisément avec le sel provenant de $0^{gr},01$ de gallium.

§ 42.

Plomb.

Six procédés ont été étudiés :

1° La solution chlorhydrique, légèrement acide, est étendue d'un peu d'eau et soumise à l'ébullition, en présence d'un excès d'hydrate cuivrique. La galline préci-

pitée ne retient qu'une très faible trace de plomb, qui s'élimine entièrement par un second traitement semblable.

Il faut que les réactifs employés soient exempts d'acide sulfurique, car autrement du sulfate de plomb resterait sur le filtre avec la galline.

Le cuivre et le plomb sont ensuite séparés par les moyens connus.

Le présent procédé, fort exact, convient très bien aussi pour enlever au sulfate de gallium la petite quantité de plomb qui reste dans une liqueur après précipitation sulfurique.

2° La séparation du plomb d'avec le gallium s'obtient rigoureusement si l'on fait bouillir la liqueur chlorhydrique d'abord avec du cuivre métallique, puis avec un excès de protoxyde de cuivre. Ce procédé s'applique particulièrement au cas où l'on veut enlever du fer en même temps que le plomb. Le premier précipité cuivreux contient à peine une faible trace de plomb; il suffit de faire successivement deux opérations semblables.

La présence de l'acide sulfurique dans les réactifs doit être soigneusement évitée.

3° La solution sulfurique, chlorhydrique ou azotique, sensiblement quoique modérément acide, est saturée d'hydrogène sulfuré, filtrée et évaporée presque à sec, afin de chasser la majeure partie de l'acide libre (1); on étend alors d'eau et l'on fait de nouveau agir le gaz sulfhydrique.

Après deux ou trois traitements semblables, le sel de gallium ne contient plus trace appréciable de plomb.

Les sulfures de plomb retiennent généralement une trace de gallium qu'on leur enlève en les attaquant par l'acide chlorhydrique concentré, ajoutant de l'alcool, re-

(1) Dans le cas de l'acide sulfurique, il est mieux encore de saturer partiellement au moyen de l'ammoniaque.

recueillant le chlorure de plomb sur un filtre, évaporant la liqueur pour chasser l'alcool et la majeure partie de l'acide, étendant d'eau, enfin saturant par l'hydrogène sulfuré.

4° Dans une liqueur qui renferme de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{3}$ de son volume d'acide chlorhydrique concentré, le prussiate jaune de potasse précipite du ferrocyanure de gallium généralement exempt de plomb. Au besoin, on reprendrait le dépôt par une petite quantité de potasse et on le reformerait en ajoutant beaucoup d'acide chlorhydrique et un peu de prussiate de potasse.

5° Il est souvent commode de commencer par précipiter la presque totalité du plomb au moyen de l'acide sulfurique; on ajoute à la liqueur environ deux fois son volume d'alcool à $\frac{90}{100}$.

S'il a été convenablement lavé à l'alcool aiguisé d'acide sulfurique, le sulfate de plomb ne contient pas de quantités appréciables de gallium.

Pour chercher des traces de galline dans le sulfate de plomb, on met celui-ci en suspension dans de l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique et l'on fait passer un courant prolongé de gaz sulfhydrique. On fait ensuite bouillir la liqueur filtrée afin de chasser le gaz sulfhydrique, et on la traite à chaud par l'hydrate cuivrique, qui précipite les traces de galline.

Les solutions alcooliques, provenant de la précipitation sulfurique du plomb, sont privées d'alcool par l'ébullition; la galline en est ensuite séparée au moyen de l'hydrate cuivrique.

6° On additionne la solution (nitrique ou autre) d'environ deux fois son volume d'alcool à $\frac{90}{100}$ et d'un petit excès d'acide chlorhydrique. Le chlorure de plomb, lavé à l'alcool acidulé, ne retient pas de gallium.

Les liqueurs alcooliques sont concentrées à petit volume, privées d'acide nitrique et traitées, soit par l'hy-

drogène sulfuré (procédé n° 3), soit par l'hydrate cuivrique (procédé n° 1), soit enfin par le cuivre + protoxyde de cuivre (procédé n° 2).

On voit que la présente méthode n'est qu'approximative et permet seulement d'enlever rapidement la majeure partie du plomb sans entraîner de gallium.

§ 43.

Étain.

Les trois méthodes suivantes peuvent être employées :

1° Le meilleur procédé consiste à traiter par un courant prolongé de gaz sulfhydrique la liqueur notablement acide. Le sulfure d'étain ne retient pas de gallium.

L'opération réussit également bien, qu'on agisse sur le chlorure stannique, le chlorure métastannique ou le protochlorure d'étain.

2° On ajoute à la liqueur un excès de sulfure de sodium (ou d'ammonium) et l'on sursature ensuite par l'acide chlorhydrique. Le sulfure d'étain retient peu ou point de gallium ; on peut d'ailleurs le reprendre par le sulfhydrate d'ammoniaque et le précipiter de nouveau au moyen de l'acide chlorhydrique en excès.

Avec les protosels d'étain, il faut employer un sulfure alcalin chargé de soufre; le protosulfure d'étain se transformant ainsi en bisulfure, on retombe dans le cas des composés d'étain au maximum, solubles dans les sulfures alcalins.

Si la matière est à l'état insoluble, on peut l'attaquer par fusion avec un mélange de carbonate alcalin et de soufre. On reprend la masse refroidie par l'eau et on traite la liqueur comme il vient d'être dit.

3° Les sels de manganèse, ajoutés à la solution du com-

posé gallostannique dans un sulfure alcalin (1), donne du sulfure de manganèse qui entraîne le gallium. Malheureusement, on éprouve beaucoup de difficulté à recueillir complètement le sulfure de manganèse et à le bien laver.

Il reste ordinairement sur le filtre une certaine quantité de sulfure d'étain, après l'attaque du précipité par l'acide chlorhydrique ; ce sulfure d'étain, qui retient un peu de gallium, doit être repris par le sulfhydrate d'ammoniaque. La solution se traite, soit par un sel de manganèse, soit par l'acide chlorhydrique en excès.

Malgré ces inconvénients, le présent procédé est parfois applicable à l'extraction des traces de gallium contenues dans de grandes masses de composés sulfo-alcalins stannifères.

Nota. — Je crois utile de signaler maintenant quelques faits dont la connaissance évitera sans doute certaines fausses manœuvres aux chimistes qui voudront analyser des combinaisons gallifères.

(A) Le chlorure stannique n'est pas immédiatement précipité, à froid, par le prussiate jaune de potasse, dans une liqueur chlorhydrique très acide ; mais, peu à peu, un léger trouble opalescent se manifeste et, si la solution stannique n'est pas très étendue, la masse finit par se prendre en gelée solide, sans qu'aucun précipité se soit séparé.

Si la liqueur contient du chlorure de gallium, même en proportion très sensible, il ne se dépose pas de prussiate gallique pendant la période assez longue de limpidité.

A chaud, le chlorure stannique très acide se trouble plus rapidement quand on lui ajoute du prussiate de potasse.

On voit qu'il est nécessaire d'enlever l'étain avant de précipiter le gallium par le prussiate de potasse.

(1) Dans le cas des protosels d'étain, on ajoute du soufre au sulfure alcalin.

(B) L'étain et le gallium ne peuvent guère être séparés en attaquant leur alliage par l'acide azotique; en effet, l'acide métastannique retient des quantités importantes de gallium, même après des lavages nitriques prolongés.

(C) Il est difficile d'obtenir une bonne séparation du gallium d'avec l'étain, en réduisant le dernier de ces métaux par le zinc. En liqueur fortement acide, l'étain ne se dépose pas intégralement et, quand la solution est presque neutre, une certaine quantité de gallium est entraînée dans le précipité.

(D) Enfin, le bioxyde d'étain, précipité à l'ébullition par l'acide sulfurique étendu, retient beaucoup de gallium.

§ 44.

Antimoine.

Les quatre méthodes suivantes ont été étudiées :

1° Le procédé le plus simple consiste à faire agir le gaz sulfhydrique sur la solution chlorhydrique. Quand l'acidité est convenable, il ne reste pas d'antimoine dissous et l'on obtient du sulfure d'antimoine exempt de gallium.

La séparation s'effectue alors même que la solution acide a été préalablement troublée par la dilution.

Si un peu d'antimoine avait échappé à l'action du gaz sulfhydrique, on ajouterait à la liqueur trop acide quelques gouttes d'ammoniaque (sans toutefois atteindre la neutralité) et on recueillerait ainsi un petit supplément de sulfure d'antimoine.

Le gaz sulfhydrique permet de séparer le gallium d'avec les protosels, aussi bien que d'avec les persels d'antimoine, tels que la dissolution chlorhydrique du biméta-antimoniate de potasse (sel de Fremy) et le biantimoniate de potasse simplement mis en suspension dans de l'eau acidifiée par HCl.

2° La solution est d'abord additionnée d'un excès de

sulfhydrate d'ammoniaque, puis sursaturée par l'acide chlorhydrique étendu.

Si l'on craignait d'avoir laissé des traces de gallium dans le sulfure d'antimoine, on reprendrait celui-ci par un sulfure alcalin et l'on précipiterait de nouveau au moyen de l'acide chlorhydrique étendu.

Le procédé actuel s'applique à l'antimoine sous forme de sel Fremy, ou de biantimoniate de potasse, aussi bien qu'à l'état de protochlorure.

3° Le prussiate jaune de potasse précipite le gallium d'une liqueur chlorhydrique, très acide, contenant du protochlorure d'antimoine; seulement d'assez notables traces d'antimoine se retrouvent dans le dépôt; on reprend donc celui-ci par la potasse et on précipite de nouveau au moyen d'un grand excès d'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes de prussiate de potasse.

4° Un sel de manganèse, versé dans la solution, préalablement additionnée d'un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, donne un précipité de sulfure de manganèse qui entraîne le gallium.

Ce procédé, utilisable dans certains cas spéciaux, présente les inconvénients déjà signalés au § 43, à l'occasion de la séparation de l'étain d'avec le gallium.

Il est indifférent de partir du protochlorure d'antimoine, du sel Fremy ou du biantimoniate potassique.

Nota. — Le zinc réduit beaucoup plus complètement à l'état métallique les sels d'antimoine que ceux d'étain, mais cette réaction n'est guère applicable analytiquement, parce que, suivant le degré d'acidité des liqueurs, de l'antimoine échappe à la réduction, ou bien le métal déposé entraîne un peu de gallium. En outre, il y a perte par suite de la formation d'hydrogène antimonié.

§ 45.

Bismuth.

Trois méthodes sont recommandables :

1° La solution chlorhydrique, sensiblement acide, est saturée par le gaz sulfhydrique. On obtient ainsi tout le bismuth sous forme de sulfure ne retenant pas de gallium.

L'opération réussit, alors même que la liqueur acide a été troublée par la dilution.

Au besoin, on réduirait à petit volume la solution filtrée, on en chasserait la majeure partie de l'acide libre et l'on ferait agir de nouveau le gaz sulfhydrique afin de recueillir les traces de bismuth qui auraient échappé au premier traitement.

2° On réduit le bismuth par le cuivre métallique divisé, qu'on laisse pendant douze à dix-huit heures en contact avec la solution chlorhydrique sensiblement acide. L'essai est maintenu pendant ce temps à une douce chaleur, qui hâte de beaucoup le dépôt du bismuth.

On ne trouve pas de bismuth dans la liqueur. Il n'y a pas non plus de gallium dans le précipité métallique (ou à peine une faible trace).

La formation du protochlorure de cuivre insoluble n'offre aucun inconvénient.

3° Dans une liqueur contenant un tiers de son volume d'acide chlorhydrique concentré et en présence du bismuth, le gallium est précipité par le prussiate jaune de potasse, soit à froid, soit à une température de 60° à 70°.

Le cyanoferrure de gallium, bien lavé à l'eau chlorhydrique, ne retient pas de bismuth.

Il est à remarquer que, contrairement aux indications des Traités de Chimie, le précipité formé par le prussiate de potasse dans le chlorure de bismuth est facilement dissous par l'acide chlorhydrique, *même étendu*.

Nota. — On pourrait réduire le bismuth à l'état métallique au moyen du zinc, dans une solution chlorhydrique maintenue légèrement acide, mais on introduirait dans l'analyse les impuretés qui accompagnent ordinairement le zinc. Il est donc très préférable d'opérer la réduction du bismuth par le cuivre métallique.

La potasse bouillante ne permet guère de séparer nettement le gallium d'avec le bismuth. L'oxyde précipité est à la vérité exempt de gallium, mais la liqueur alcaline bouillante retient une quantité très notable de bismuth.

On admet généralement que l'oxyde de bismuth est complètement précipité par la potasse; cela n'est à peu près exact que lorsqu'on opère à froid; encore les traces de bismuth retenues par la liqueur alcaline ne sont-elles pas négligeables dans une analyse rigoureuse. A chaud, la potasse dissout une assez considérable quantité d'oxyde de bismuth, dont la majeure partie se dépose pendant le refroidissement. Si l'on voulait appliquer la réaction de la potasse bouillante à la séparation du gallium d'avec le bismuth, il faudrait donc laisser la liqueur se refroidir avant de la filtrer et retirer, au moyen de l'hydrogène sulfuré, les traces de bismuth existant dans la galline ainsi obtenue.

§ 46.

Arsenic.

Je me suis toujours servi du seul procédé suivant; mais il est tellement pratique et rigoureux qu'on n'éprouve guère le besoin d'en appliquer d'autres.

Dans la liqueur chlorhydrique, fortement acide, le gaz sulfhydrique précipite complètement l'arsenic, tandis que tout le gallium reste en solution. On lave le sulfure d'arsenic avec de l'eau chargée d'acide chlorhydrique et non pas avec de l'eau pure, afin d'éviter le passage du précipité au travers du filtre.

§ 47.

Sélénium.

Suivant les cas, on emploiera l'une ou l'autre des deux méthodes suivantes. Le sélénium doit se trouver à l'état d'acide sélénieux.

1° La solution chlorhydrique, notablement acide, est traversée par un courant d'hydrogène sulfuré, qu'on maintient pendant que la température de l'essai est graduellement élevée jusqu'au point d'ébullition de la liqueur.

Le sulfure de sélénium étant recueilli sur un filtre et lavé à l'eau acide, on retrouve le chlorure de gallium par évaporation du liquide clair.

2° La liqueur chlorhydrique acide est traitée, à chaud, par un courant de gaz sulfureux qui réduit le sélénium. On soutient l'ébullition pendant dix à quinze minutes, ce qui agglomère le sélénium et l'empêche ainsi de passer au travers du filtre. Le gallium se retrouve dans la liqueur.

§ 48.

Tellure.

Je n'ai employé que l'unique procédé suivant :

La liqueur, contenant le tellure à l'état d'acide tellureux, est additionnée d'une assez notable quantité d'acide chlorhydrique et saturée, à froid, par le gaz sulfhydrique. Il se précipite du sulfure de tellure, tandis que le gallium se retrouve dans le liquide filtré; celui-ci n'est cependant pas toujours absolument dépouillé de tellure.

Dans le cas d'une analyse rigoureuse, on fera donc bouillir pendant quelques minutes la liqueur claire en y faisant passer du gaz sulfhydrique et on recueillera sur un filtre les faibles traces de sulfure de tellure produites par cette seconde opération.

Quand la masse du liquide filtré est considérable, il vaut mieux commencer par concentrer à petit volume avant de faire agir l'hydrogène sulfuré à chaud.

§ 49.

Cuivre.

Suivant les circonstances, on choisira, parmi les cinq méthodes suivantes, toutes bonnes, mais dont la première est cependant à préférer chaque fois qu'elle sera applicable.

1° La solution chlorhydrique, notablement acide, est traitée par un courant de gaz sulfhydrique. On reçoit le sulfure de cuivre sur un filtre et on le lave immédiatement avec de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique et chargée d'hydrogène sulfuré, afin d'éviter l'oxydation du précipité. Tout le gallium reste dans la liqueur.

2° A l'ébullition prolongée pendant quelques minutes, la potasse en excès précipite de l'oxyde de cuivre noir qui ne renferme pas de gallium. La séparation est bonne.

3° Dans une solution, maintenue légèrement acide, le zinc réduit aisément le cuivre à l'état métallique sans entraîner de gallium. Le principal inconvénient du procédé actuel (d'ailleurs exact) réside dans la presque constante impureté du zinc employé; hors certains cas très rares, il vaut mieux se servir du procédé suivant.

4° On réduit le cuivre au moyen de l'électrolyse de la solution sulfurique, bien exempte de chlore. L'opération s'exécute dans un vase de platine en prenant les précautions que j'ai autrefois recommandées pour le dosage électrique du cuivre (1).

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique;* 1867, 1er sem., p. 468, et 1869, 1er sem., p. 35.

Le cuivre est ainsi complètement précipité sans entraîner de gallium.

5° L'ébullition convenablement prolongée, après sursaturation ammoniacale, permet de séparer le gallium d'avec le cuivre, pourvu que ce dernier métal ne soit pas très abondant, cas dans lequel l'opération aurait besoin d'être répétée plusieurs fois.

La liqueur chlorhydrique primitive doit être très acide, afin qu'elle contienne ensuite une notable quantité de chlorhydrate d'ammoniaque.

§ 50.

Mercure.

Des trois procédés suivants, le premier, exact et rapide, est particulièrement recommandable :

1° On traite par un courant de gaz sulfhydrique la solution chlorhydrique, notablement acide. Le mercure est complètement précipité sous forme de sulfure, qui n'entraîne pas de gallium.

2° Le mercure est réduit par le cuivre métallique, dans une liqueur légèrement acide. La réduction du mercure est plus rapide que celle du bismuth (*voir* § 45); elle est complète et le précipité ne contient pas de gallium.

La formation d'un dépôt de protochlorure de cuivre ne nuit pas au succès de l'analyse.

3° Le prussiate jaune de potasse convient pour séparer le gallium d'avec le mercure. On opère, comme toujours, en solution chlorhydrique très acide. Le précipité, soigneusement lavé à l'eau chlorhydrique très acide, ne retient pas de mercure.

Nota. — Le mercure pourrait être réduit par le zinc dans une solution maintenue légèrement acide; mais il y a un avantage marqué à se servir de cuivre au lieu de zinc.

Certains Ouvrages de Chimie générale enseignent que le précipité, formé par la potasse dans les sels mercuriques, est insoluble dans un excès de réactif. Cependant, la potasse caustique ne peut pas servir à séparer directement le mercure d'avec le gallium; car, en réalité, la liqueur alcaline retient des quantités importantes de mercure.

La portion de l'oxyde de mercure qui se précipite à l'ébullition est du reste exempte de gallium.

§ 51.

Argent.

Les deux procédés suivants donnent des résultats très exacts et sont d'un emploi rapide :

1° Dans la solution nitrique, très acide, l'argent est précipité par un faible excès d'acide chlorhydrique. Le chlorure d'argent, bien lavé à l'eau nitrique, ne renferme pas de gallium.

2° L'hydrogène sulfuré enlève complètement l'argent contenu dans les liqueurs nitriques modérément acides, ou dans les liqueurs chlorhydriques, même fortement acides. Le sulfure d'argent, convenablement lavé à l'eau acide, ne retient pas de gallium.

§ 52.

Or.

Les trois méthodes suivantes sont très recommandables :

1° On fait passer un courant de gaz sulfhydrique dans la solution chlorhydrique notablement acide.

Le précipité, bien lavé à l'eau acide, contient tout l'or et ne renferme pas de gallium.

2° L'or est réduit en liqueur acide et à une douce chaleur, par le gaz sulfureux (ou par un sulfite). On lave le précipité métallique à l'eau chargée d'un peu d'acide

chlorhydrique. Il ne reste pas de gallium dans le dépôt d'or.

3° La liqueur chlorhydrique, notablement acide, mise en contact avec du cuivre divisé, abandonne l'or sous forme métallique et retient tout le gallium. On opère à froid ou à une douce chaleur qui active la réaction.

§ 53.

Palladium.

J'ai étudié quatre méthodes, dont les deux premières donnent seules des résultats rigoureux :

1° La meilleure façon de séparer le palladium d'avec le gallium consiste à traiter la liqueur chlorhydrique, notablement acide, par un courant prolongé de gaz sulfhydrique.

La formation du sulfure de palladium est assez lente dans les solutions étendues.

Après avoir saturé l'essai par le gaz sulfhydrique à froid, on le maintient pendant une couple d'heures vers 70°; puis on s'assure que la liqueur filtrée, soumise au même traitement, ne se colore pas.

Il est avantageux d'opérer sur des liqueurs concentrées et de rapprocher par évaporation, avant le dernier traitement au gaz sulfhydrique; on chasse alors le trop grand excès d'acide chlorhydrique.

Le sulfure de palladium, convenablement lavé à l'eau acidulée, ne retient pas de gallium.

2° Du cuivre divisé est placé dans la solution chlorhydrique, notablement acide. A froid, la réduction du palladium est complète, mais lente; aussi vaut-il mieux maintenir l'essai à une température d'environ 80°.

Le palladium obtenu de cette façon ne renferme pas de gallium (à *peine* quelquefois en contient-il *une trace insignifiante*). Cependant, ainsi qu'il est dit ci-après

(procédé n° 3), le palladium, réduit par le zinc, retient énergiquement une petite quantité de gallium. En face de cette divergence et craignant quelque erreur, j'ai opéré plusieurs fois, avec soin, la réduction du palladium au moyen du cuivre dans des liqueurs chargées de gallium; pour chaque essai, l'absence de ce dernier métal a été constatée dans le précipité. Le palladium se dépose sur le cuivre en couches brillantes et compactes; pendant la réaction, il n'apparaît pas de gaz. Le zinc provoque, au contraire, un vif dégagement d'hydrogène et le palladium se présente alors sous forme de poudre noire, d'aspect poreux, agissant peut-être sur le sel de gallium comme le fait le charbon animal sur certains corps solubles.

3° Le zinc précipite assez rapidement le palladium d'une solution chlorhydrique notablement acide, mais le métal réduit, quoique soigneusement lavé à l'eau chlorhydrique, retient du gallium.

Dans une expérience, 5^{mgr} de gallium et environ 25^{cgr} de palladium furent amenés à l'état de chlorures très acides. Au contact du zinc, la solution mixte fournit un métal contenant une portion du gallium (?).

Ce palladium gallifère, transformé en chlorure, fut traité de la même façon. Le nouveau précipité métallique, renfermant toujours des traces sensibles de gallium, mais moindres que celles du premier métal, fut chloruré et soumis à l'action du zinc. Ce dernier palladium retenait encore du gallium, dont la quantité avait seulement beaucoup diminué du premier au troisième dépôt métallique.

On voit que le procédé actuel n'est guère applicable en analyse; je me serais même dispensé de le décrire si je n'avais pas cru utile de signaler l'entraînement particulièrement tenace du gallium par le palladium, pour le cas où le zinc serait employé à séparer le gallium d'avec un autre métal contenant du palladium.

4° On sépare souvent le palladium d'avec les autres

métaux en évaporant presque à sec la solution dans l'eau régale, après lui avoir ajouté du chlorure de potassium; la masse est ensuite reprise par l'alcool à $\frac{85}{100}$. Ce procédé, commode dans certains cas en présence d'autres métaux à enlever, ne permet qu'une analyse assez peu rigoureuse des mélanges de composés palladiques et galliques, car il reste des traces sensibles de gallium dans le chloropalladate de potassium et de palladium dans la liqueur alcoolique.

§ 54.

Platine.

Les quatre procédés suivants ont été examinés, mais le premier donne seul des résultats tout à fait exacts :

1° Le platine est précipité par le gaz sulfhydrique dans une solution chlorhydrique notablement acide. La formation du sulfure de platine est très lente, surtout en liqueur étendue; on l'accélère en chauffant.

On peut saturer par le gaz sulfhydrique à froid, puis porter lentement la température jusque vers le point d'ébullition de la liqueur. On répète ce traitement huit ou dix fois de suite.

On peut encore saturer de gaz sulfhydrique à froid et chauffer jusque vers 70°. Cette température est maintenue pendant plusieurs heures, tandis que la liqueur est traversée par un lent courant de gaz sulfhydrique.

La solution filtrée (1) est ensuite réunie aux eaux de lavage et concentrée; on élimine ainsi la majeure partie de l'acide chlorhydrique, dont il doit cependant rester un peu à l'état libre. On traite enfin par le gaz sulfhydrique pendant plusieurs heures à chaud.

S'il ne se manifeste aucune coloration, c'est que le platine a été entièrement éliminé.

(1) Le sulfure de platine est lavé à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique.

Le sulfure de platine, ainsi précipité, ne retient pas de gallium.

2° Une séparation approximative du platine d'avec le gallium s'obtient en précipitant le platine par le chlorure d'ammonium dans une solution chlorhydrique sensiblement acide et additionnée d'alcool. Mais la liqueur filtrée emporte un peu de platine.

Le chloroplatinate d'ammonium ne paraît pas retenir de quantités appréciables de gallium.

3° Le cuivre réduit le platine à l'état métallique; seulement, il est difficile d'obtenir ainsi une réaction complète, même à chaud, et je n'ai pas bien réussi par ce moyen.

4° Contrairement à ce qui arrive avec le cuivre, une solution, notablement acide, de chlorure de platine est entièrement réduite par le zinc. A chaud, l'action est beaucoup plus rapide qu'à froid. On ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour maintenir un assez vif dégagement d'hydrogène. Le platine, ainsi précipité, retient du gallium avec une persistance qui semble dépasser encore celle signalée au § 53 à l'occasion de la réduction du palladium par le zinc en présence de sels galliques. Il faut répéter un assez grand nombre de fois la réduction par le zinc, si l'on veut enlever tout le gallium.

L'emploi du zinc est donc très inférieur à celui de l'hydrogène sulfuré (procédé n° 1).

§ 55.

Rhodium.

Je me suis servi des quatre méthodes suivantes :

1° Dans la solution chlorhydrique, très acide, le gallium est précipité par le prussiate jaune de potasse. L'opération réussit à froid ou à une chaleur modérée.

Tout le rhodium est contenu dans la liqueur; pour l'en retirer, on peut évaporer à sec, après addition d'un excès d'acide sulfurique et de bisulfate potassique. A la fin, la chaleur est poussée jusqu'au rouge. On sépare ensuite le rhodium d'avec le fer par les moyens connus.

2° L'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de rhodium est très lente à froid et peu rapide encore à 85°-90°, dans les solutions étendues. Mais à l'ébullition, vers 100°, il ne faut pas longtemps pour transformer le chlorure de rhodium en sulfure. On opère en liqueur chlorhydrique sensiblement acide. Quand on veut obtenir un grand degré d'exactitude, il faut concentrer autant que possible les eaux mères (1), chasser la majeure partie de l'acide chlorhydrique et renouveler l'action du gaz sulfhydrique à l'ébullition. Il n'échappe de cette façon que des traces insignifiantes de rhodium.

Le sulfure de rhodium, lavé à l'eau légèrement aiguisée d'acide chlorhydrique, renferme ordinairement des traces de gallium, dont on le prive en reprenant par l'eau régale, chassant l'acide azotique et reprécipitant par le gaz sulfhydrique à l'ébullition.

En même temps que le sulfure, il se dépose parfois un peu de rhodium métallique inattaquable par l'eau régale. Le gaz sulfhydrique employé dans mon travail était préparé au moyen d'acide chlorhydrique et de sulfure de fer.

Avec un peu de soin, le procédé actuel donne de très bons résultats.

3° Le cuivre réduit le rhodium à l'état métallique; l'action est très lente à froid, mais plus rapide à chaud, dans le voisinage de 90°. Il est bon d'opérer sur des liqueurs chlorhydriques un peu acides et du moindre volume possible. On remplace l'eau d'évaporation et l'on ajoute par

(1) On doit éviter de dessécher le chlorure de rhodium, car il perdrait alors, en tout ou en partie, sa solubilité dans l'eau régale.

intervalles quelques traces d'acide chlorhydrique. Plusieurs heures de chauffe sont nécessaires.

Le rhodium, précipité par le cuivre, ne retient pas de gallium (ou à peine des traces sans importance); il est partiellement attaqué par l'eau régale.

4° En solution chlorhydrique sensiblement acide, le rhodium est réduit à l'état métallique au moyen du zinc, dont le contact doit être prolongé à une température d'environ 90°. Il faut maintenir, pendant toute la durée de l'opération, un assez vif dégagement d'hydrogène par des additions successives de zinc et d'acide chlorhydrique.

Le métal réduit contient un peu de gallium, mais la proportion en paraît être notablement moindre que dans le cas du palladium ou du platine (*voir* §§ 53 et 54).

Nota. — Voici maintenant quelques remarques relatives aux réactions des sels de rhodium; elles pourront peut-être servir à ceux qui s'occupent de l'analyse de ces composés, mélangés avec des combinaisons étrangères, galliques ou autres.

Les ouvrages de Chimie générale donnent, pour l'analyse qualitative des solutions rhodiques, certaines indications qui me paraissent être assez incomplètes pour pouvoir induire en erreur les personnes non familiarisées avec le maniement des métaux rares; telles sont les propositions suivantes :

(A) *Sulfure d'ammonium.* — Précipité brun de sulfure, se formant lentement, insoluble dans un excès de réactif.

(B) *Hydrogène sulfuré.* — Précipité partiel brun, se formant lentement, soluble dans l'acide chlorhydrique.

J'ai fait sur ces deux points les observations suivantes :

Un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, versé dans une solution de chlorure rhodique, redissout facilement le sulfure de rhodium, surtout à une température d'environ 50°; la liqueur est d'un rouge orangé.

Si le sulfure de rhodium finit par se déposer entièrement en présence du sulfhydrate ammoniacal, cela n'arrive en tous cas qu'au bout d'un temps *fort long*, et, au point de vue analytique, il est permis de considérer ce composé comme soluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.

Ainsi, une solution sulfo-ammoniacale de rhodium, après avoir été abandonnée pendant quinze jours, dans un vase mal fermé, à des températures variant de 15° à 70°, fut filtrée et enfermée dans des ballons scellés à la lampe. Seize mois plus tard, il ne s'était encore déposé sur les parois des vases qu'une quantité de sulfure de rhodium extrêmement faible, relativement à celle demeurée dissoute. La mince pellicule de sulfure attachée au verre ne se dissout d'ailleurs pas dans un grand excès de sulfhydrate d'ammoniaque, même à chaud.

Le sulfure formé, à la température de l'ébullition, par l'action du gaz sulfhydrique sur une solution chlorhydrique acide de rhodium, est également insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque [1], contrairement à ce qu'on observe avec celui qu'abandonne, à l'ébullition, une liqueur sulfo-ammoniacale [2]; cette dernière espèce de sulfure rhodique est en effet redissoute par le sulfhydrate d'ammoniaque, surtout avec l'aide de la chaleur [3], mais elle n'est pas attaquée par l'acide chlorhydrique.

La solubilité de l'un de ses sulfures dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque peut servir à séparer (du moins d'une façon très approchée) le rhodium d'avec les métaux,

---

(1) Du moins ce réactif n'en prend que des traces.

(2) Le sulfure de rhodium, ainsi précipité, passe aisément au travers des filtres : on obvie à cet inconvénient en ajoutant un peu de chlorure d'ammonium à la liqueur.

(3) Par l'évaporation de la solution rhodique sulfo-ammoniacale, il se forme toutefois une certaine proportion de sulfure insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

tels que le cuivre, le fer, etc., dont les sulfures ne sont que peu ou point dissous par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Quand on traite la solution sulfo-ammoniacale de rhodium par un petit excès d'acide chlorhydrique, on obtient du sulfure de rhodium brun rosé tirant sur le chamois (1), qui se dissout, il est vrai, en partie, au premier moment, dans l'acide chlorhydrique concentré (2). Mais, en présence du gaz sulfhydrique, il ne tarde pas à se reformer du sulfure de rhodium d'un brun plus foncé, sur lequel l'acide chlorhydrique concentré n'a plus d'action.

Il existe donc plusieurs sulfures de rhodium analytiquement différents.

§ 56.

Iridium.

J'indiquerai les quatre méthodes suivantes :

1° La solution, contenant l'iridium à l'état de tétrachlorure, est additionnée d'un quart à un tiers de son volume d'acide chlorhydrique concentré, puis d'un petit excès de prussiate jaune de potasse. Le précipité renferme le gallium, ainsi que des traces d'iridium, qu'on enlève en reprenant par la potasse caustique et sursaturant par un grand excès d'acide chlorhydrique, dans lequel on a introduit un peu de prussiate de potasse. On répète l'opération deux ou trois fois.

2° L'hydrate cuivrique précipite la galline, à chaud, en présence du tétrachlorure d'iridium. Mais une quantité

(1) Si le rhodium est peu abondant, l'acide chlorhydrique ne forme d'abord qu'un précipité blanc (soufre). Le sulfure brun prend ensuite graduellement naissance.

(2) J'ai même observé parfois la dissolution d'un peu de ce sulfure de rhodium dans l'acide acétique. On constate aisément la solubilité, dans l'acide acétique, du sulfure de rhodium, récemment précipité, en versant un excès d'acide acétique dans la solution sulfo-ammoniaco-rhodique; la liqueur, étant filtrée aussitôt, contient beaucoup de rhodium.

assez notable d'iridium se retrouve dans la solution gallifère, après l'enlèvement du cuivre par l'hydrogène sulfuré. Malgré cela, on parvient à se débarrasser de l'iridium au moyen de six ou sept traitements consécutifs à l'hydrate cuivrique.

3° On peut également employer la réaction du cuivre métallique + protoxyde de cuivre, en opérant à chaud et en évitant de mettre un trop grand excès d'oxydule de cuivre. Il suffit de cinq ou six opérations successives pour éliminer l'iridium.

Le présent procédé s'applique surtout au cas où l'on voudrait enlever du fer en même temps que l'iridium.

4° Une méthode assez recommandable se fonde sur des réactions particulières que j'ai trouvées en cherchant des procédés qualitatifs, permettant de reconnaître de très faibles traces d'iridium mêlées avec beaucoup de substances étrangères (*voir* à la fin du présent paragraphe).

Voici comment j'opère :

Les chlorures, ou sulfates, de gallium et d'iridium sont additionnés d'un notable excès de bisulfate potassique (1). La masse, contenue dans un vase d'or, est évaporée, puis chauffée jusqu'au rouge sombre (2); cette température atteinte, on enlève le feu. Les sels sont ensuite dissous (3)

---

(1) On peut chasser d'abord l'acide chlorhydrique en évaporant avec de l'acide sulfurique jusqu'à production de vapeurs blanches, mais cette opération préliminaire n'est pas indispensable, surtout s'il n'y a que peu de chlorures ou d'acide chlorhydrique.

(2) Le chlorure d'iridium, chauffé avec du bisulfate de potasse, seulement jusqu'à fusion, donne une matière qui se dissout en rose pâle dans l'eau. Cette solution n'est pas précipitée par l'ammoniaque.

(3) De l'iridium, métallique ou oxydé, s'attache fréquemment au vase d'or; on l'en retire par une attaque au nitre et potasse caustique. Il reste aussi sur le filtre un peu d'iridium, insoluble dans le bisulfate potassique bouillant. Ce filtre est calciné dans le vase d'or et l'on en traite les cendres par la fusion avec un mélange de nitre et de potasse caustique.

Le dépôt d'iridium, métallique ou oxydé, qui se fait sur la paroi de la capsule, exige, on le voit, pour être remis en solution, un traitement qui,

dans l'eau bouillante. La liqueur (¹) verte, bleue ou violette, est presque neutralisée *à froid* par la potasse (ou

attaquerait fortement le platine; c'est pourquoi on doit se servir de vases d'or. Ce dernier métal est d'ailleurs lui-même légèrement corrodé au rouge, tant par le bisulfate que par le mélange de nitre et de potasse, mais la séparation ultérieure de l'iridium et de l'or n'offre aucune difficulté.

(¹) Dans les solutions concentrées et riches en sulfate neutre de potasse, il se dépose lors du refroidissement une poudre cristalline d'un vert foncé, constituée par un sulfate double d'iridium et de potasse. Ce sel, qui forme une solution claire avec l'eau, pure ou aiguisée d'acide sulfurique, est précipité par le sulfate neutre de potasse. Il est également précipité par l'eau alcoolisée, ce qui permet de lui enlever au besoin l'excès de sulfate de potasse. L'analyse a donné, pour cette poudre cristalline verte, des nombres correspondant à la formule Ir^2O^3, $3SO^3 + 3(K^2O, SO^3)$. (Voir *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, mai 1883, p. 1406.) L'ébullition ne modifie pas ce sulfate double d'iridium et de potasse, si la solution est notablement acide; mais, dès qu'on approche de la neutralité, sans cependant l'atteindre, et surtout quand il existe dans la liqueur une certaine proportion de sulfate neutre de potasse, la couleur verte s'évanouit rapidement pour faire place à une teinte rose pâle. Avec une acidité très faible, il se dépose même déjà un précipité violet ou gris violet. (Le même effet semble se produire à froid, mais avec une extrême lenteur.) A ce moment, la potasse sépare tout l'iridium sous forme d'oxyde, soluble dans l'acide sulfurique étendu avec une riche couleur violet-pensée.

Le sel vert pur (ne contenant par conséquent que le sulfate de potasse qui entre dans sa constitution) se décompose difficilement par l'ébullition de sa solution aqueuse, mais la transformation en composé violet (ou gris violet) insoluble a lieu dès qu'on ajoute du sulfate neutre de potasse, lequel se change sans doute partiellement en bisulfate et, pour cela, s'empare de l'acide sulfurique antérieurement combiné avec l'oxyde d'iridium (?).

Des colorations bleues, ou bleu violet, se produisent lentement à froid par la réaction de la potasse sur le sulfate vert d'iridium, mais se montrent rapidement à chaud. Dans ce dernier cas, il se développe une magnifique teinte violette, et l'iridium ne tarde pas à se séparer sous forme d'oxyde d'un beau bleu violet, soluble en violet pensée dans l'acide sulfurique étendu. Quelquefois, surtout quand la proportion d'iridium est très faible, la couleur développée par la potasse est seulement violet gris, et le précipité, également violet gris sale; cet oxyde se dissout d'ailleurs en riche violet pensée dans l'acide sulfurique étendu.

Avec un excès d'ammoniaque, le sulfate vert d'iridium ne produit pas immédiatement de couleur violette à froid. A chaud, la liqueur devient d'un assez beau violet, beaucoup moins intense toutefois que si l'on avait employé

par le carbonate de potasse) ; il faut cependant lui laisser une acidité bien sensible au papier de tournesol.

Bonne part de l'iridium se dépose avec le sulfate neutre de potasse qu'il colore en vert, tandis que presque tout le gallium reste dissous.

---

la potasse. En prolongeant l'ébullition, la couleur s'affaiblit jusqu'à n'être plus que d'un rose très pâle et une partie seulement de l'iridium se dépose en un précipité tantôt violet, tantôt gris violet, mais, dans les deux cas, soluble en violet pensée, dans l'acide sulfurique, étendu. La liqueur filtrée, étant chauffée après addition d'un petit excès de potasse, acquiert une belle teinte violette et une certaine quantité d'oxyde bleu violet se dépose. Il reste néanmoins de l'iridium dans la solution qui conserve une couleur rose ou violette. D'après cela, il n'est pas prudent d'employer l'ammoniaque, au lieu de potasse, pour précipiter l'oxyde d'iridium.

Les colorations bleues et violettes paraissent bien dues à une oxydation. Ainsi, une dissolution bouillante de sulfate vert d'iridium et de potasse, sursaturée par la potasse également bouillante, n'acquiert dès l'abord qu'une nuance violette assez légère. Par agitation en présence de l'air, la teinte violette s'accentue, devient de plus en plus bleue, et il se dépose de l'oxyde bleu violet foncé.

Dans une atmosphère d'hydrogène, il ne se forme ni violet, ni bleu, même à chaud, mais la réaction a lieu dès qu'on introduit de l'air dans la liqueur alcaline. Le rétablissement du courant d'hydrogène fait de nouveau disparaître la teinte violette ou bleue; le précipité ne conservant plus qu'une nuance grise.

Le sulfate vert d'iridium et de potasse n'est pas détruit par l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique étendu, non plus qu'avec l'acide chlorhydrique et un excès d'iode. Avec l'acide nitrique étendu et chaud, la couleur, préalablement verte, devient d'un bleu violet assez pâle.

L'eau régale bouillante transforme complètement, quoique lentement, le sulfate vert d'iridium et de potasse en tétrachlorure ordinaire brun; les sels de baryte séparent alors l'acide sulfurique contenu dans la liqueur, sans entraîner l'iridium, ce qui n'a pas lieu si l'on opère sur la solution verte primitive. Dans ce cas, en effet, une grande partie du sel d'iridium, se dépose, en même temps que le sulfate de baryte, qu'il colore en vert foncé. L'eau régale bouillante ne modifie aucunement la teinte verte de ce précipité iridicobarytique; il faut, pour transformer en tétrachlorure l'iridium qu'il renferme, employer assez d'eau régale pour dissoudre le sulfate de baryte lui-même.

Le sulfate de baryte iridifère ne perd que très peu d'iridium au contact du sulfhydrate d'ammoniaque (du moins en une heure ou deux); la majeure partie du métal reste dans le précipité, dont la couleur, plus ou

On lave le dépôt cristallin avec de l'eau chargée de sulfate neutre de potasse et très légèrement aiguisée par l'acide sulfurique.

Les liqueurs réunies, presque neutralisées par la potasse, sont bouillies pendant quinze à trente minutes au contact

---

moins effacée et jaunie à la surface, redevient d'un beau vert après lavage à l'eau régale.

Une solution de sulfate vert dans l'acide sulfurique étendu prend une couleur bleu violet assez pâle quand on la chauffe après addition de permanganate de potasse. Si l'on a préalablement ajouté de l'acide chlorhydrique, l'essai devient d'un vert très intense.

Une solution chlorhydrique de sulfate vert prend aussi une couleur vert foncé quand on la chauffe après y avoir introduit du chlorate de potasse.

L'acide sulfureux ne décolore pas le sulfate vert, à chaud, même lorsque la liqueur est acidifiée par SH^2O^4 ou par HCl.

L'acide sulfureux bleuit d'abord le sulfate d'iridium violet, puis le décolore complètement.

Quand l'oxyde bleu violet a été desséché, ou même seulement soumis à une ébullition prolongée, il n'est plus que partiellement repris par l'acide sulfurique étendu.

La solution aqueuse du sulfate violet pensée perd presque totalement sa coloration quand on la fait longtemps bouillir; si on la sursature ensuite par la potasse, elle se colore de nouveau et donne un abondant précipité bleu violet, soluble dans l'acide sulfurique étendu avec une teinte notablement plus bleue que celle du sulfate violet pensée primitif.

Les mêmes transformations ont lieu à froid, mais plus lentement. Tout en s'affaiblissant graduellement, la couleur du sulfate violet tourne au bleuâtre.

L'acide chlorhydrique dissout l'oxyde d'iridium bleu violet en donnant une liqueur violet pensée qui passe successivement au bleu, au vert, enfin au jaune orangé. La chaleur accélère beaucoup la réaction.

Dans la préparation du sulfate vert d'iridium et de potasse par fusion d'un sel d'iridium avec le bisulfate potassique, il ne faut pas maintenir trop longtemps la matière au rouge, car elle ne donnerait guère ensuite avec l'eau que des composés bleus ou violets. Le maximum de rendement du sel vert s'obtient en portant rapidement la masse au rouge sombre et en enlevant le feu presque aussitôt après que cette température a été atteinte.

Il arrive parfois que le sulfate vert brut est assez difficilement repris par l'eau pure, même bouillante; après acidification par SH^2O^4, la dissolution s'opère aisément.

La formation du sulfate vert d'iridium et de potasse n'a aucune influence fâcheuse sur l'analyse des mélanges de composés galliques et iridiques.

de l'air (1). On sursature alors à chaud par un léger excès de potasse et on maintient la liqueur au voisinage de son point d'ébullition pendant environ un quart d'heure, ou une demi-heure au plus (2). De l'oxyde d'iridium se précipite avec une couleur gris violet ou violette.

Cet oxyde d'iridium étant recueilli sur un filtre, on extrait le gallium de la liqueur, par les moyens indiqués au § 17 pour la séparation du gallium d'avec les alcalis.

Afin de débarrasser l'oxyde d'iridium des dernières traces de gallium, il est bon de le reprendre par l'acide sulfurique étendu (3) et de reprécipiter à chaud au moyen d'un léger excès de potasse. Cette petite opération peut se répéter deux ou trois fois.

Le sulfate neutre de potasse iridifère, séparé en premier lieu, retient à peine des traces de gallium; on peut toutefois le traiter exactement de la même façon que sa liqueur mère; c'est-à-dire par dissolution dans l'eau, quasi-neutralisation, ébullition au contact de l'air et sursaturation potassique à chaud.

Il est souvent inutile d'effectuer la séparation de la majeure partie de l'iridium sous forme de combinaison cristallisée avec le sulfate neutre de potasse. On opère alors la quasi-neutralisation sur la liqueur primitive totale, encore chaude et suffisamment étendue pour ne pas aban-

---

(1) Il est à remarquer que si la liqueur ébullitionnée est trop peu acide, l'oxyde d'iridium se sépare déjà en grande partie avant l'addition de l'alcali. Formé dans ces conditions, l'oxyde d'iridium est difficilement repris par l'acide sulfurique étendu, et on est forcé de le faire bouillir avec ce réactif pour le mettre tout entier en solution.

(2) Si l'on craignait de n'avoir pas complètement précipité l'iridium, ce qui serait certain dans le cas où la solution conserverait une teinte violette ou rose pâle, on pourrait acidifier *très légèrement* par SH^2O^4, faire bouillir, sursaturer par un faible excès de potasse et faire encore bouillir. Enfin, on aurait aussi la ressource d'évaporer la liqueur à sec, d'ajouter un peu d'acide sulfurique, de porter au rouge et de traiter comme devant.

(3) Cette solution, qui possède une riche couleur violette quand elle est un peu concentrée, paraît rose quand elle est très diluée.

donner de sulfate neutre de potasse pendant les filtrations.

Le présent procédé est extrêmement sensible, car il permet d'extraire $\frac{1}{100}$ de milligramme d'iridium mélangé (à l'état de chlorure ou de sulfate) avec une quantité assez considérable de chlorure de gallium et deux millions de fois son poids de bisulfate potassique.

Nota. — Les trois réactions suivantes, d'une extrême sensibilité, me semblent devoir être utilisables dans la recherche qualitative des composés de l'iridium.

(A). La formation du sulfate violet d'iridium, obtenu ainsi qu'il a été dit plus haut, peut servir de réaction sensible. On retire et caractérise de cette façon $\frac{1}{40}$ de milligramme d'iridium (pris à l'état de chlorure ou de sulfate) perdu dans 50^{gr} (soit deux millions de fois son poids) de bisulfate potassique. La précipitation par l'alcali s'opérant sur un volume d'environ 400^{cc}, on voit que l'insolubilité de l'oxyde gris violet, ou violet, est à peu près absolue.

Pour de très faibles traces d'iridium, la couleur violette du sulfate obtenu peut se trouver masquée par la présence des sels de fer provenant des filtres ou des réactifs. Dans ce cas, la solution sulfurique est neutralisée par l'ammoniaque, additionnée de sulfure d'ammonium maintenue pendant quelque temps à une douce chaleur, filtrée et évaporée presque à sec. Par l'ébullition avec de l'eau régale, les sels ammoniacaux sont détruits, le soufre se rassemble et l'iridium est caractérisé par la teinte de son tétrachlorure dont la puissance de coloration l'emporte sensiblement sur celle du sulfate violet. Il vaut mieux toutefois, pour plus de sûreté, appliquer au produit du traitement par l'eau régale les deux réactions suivantes (B) et (C), dont la sensibilité est extrême.

(B). On ajoute au sel d'iridium (chlorures ou sulfates irideux, ou iridiques) un petit excès d'acide sulfurique, et on chauffe jusqu'à élimination d'une partie de l'acide sulfu-

rique, afin de bien chasser toute trace d'acide chlorhydrique, ce qui est important.

On retire alors la capsule du feu, et, au moment où les vapeurs blanches sulfuriques cessent d'être abondantes, on ajoute du nitrate d'ammoniaque par petites portions. On remet sur un feu modéré et l'on continue l'apport ménagé de nitrate d'ammoniaque.

Il se produit ainsi une magnifique couleur bleue d'une richesse telle que $\frac{1}{1000}$ de milligramme d'iridium suffit pour l'obtenir encore distinctement (1). Enfin, la réaction achevée, on enlève la capsule du feu, pendant qu'il reste encore un peu de nitrate ammonique en voie de décomposition. La matière bleue se dissout dans l'eau en conservant sa coloration.

Quelquefois, l'essai, au lieu d'être d'un bleu d'azur, ou indigo, possède une riche teinte vert émeraude; il suffit de laisser refroidir et de verser un peu d'acide sulfurique sur la masse pour que, en la chauffant légèrement, la couleur passe au bleu pur.

Le mélange avec des métaux étrangers atténue plus ou moins la sensibilité de la présente réaction ; elle est cependant encore très utilisable en présence de l'or, du ruthénium, du platine et du rhodium.

La coloration bleue est naturellement modifiée par les colorations propres que donnent quelques-uns des autres métaux placés dans les conditions de l'expérience. Ainsi, avec un mélange d'or et d'iridium, on obtient du vert (2).

(C). Si, au lieu de chasser l'acide chlorhydrique par chauffage prolongé avec de l'acide sulfurique, on ajoute

---

(1) Il est commode, pour de très faibles masses, de se servir d'un tout petit creuset de porcelaine, au fond étroit duquel se rassemble la matière liquéfiée. La couleur du produit se distingue fort aisément ainsi.

(2) Toutefois, si l'on continue de chauffer et d'ajouter du nitrate d'ammoniaque, l'or se réduit, et l'essai prend la couleur bleue particulière à l'iridium.

dès l'abord (en même temps, ou plutôt successivement à intervalles rapprochés) du nitrate et du chlorhydrate d'ammoniaque (1); il ne se forme plus de matière bleue, mais l'essai prend une teinte rose rouge.

Un excès des sels ammoniacaux détruit en partie la couleur, qu'on fait apparaître de nouveau en ajoutant un peu d'acide sulfurique et chauffant légèrement.

Le mieux est de jeter, dans l'acide sulfurique chaud contenant la matière à essayer, d'abord du chlorhydrate, puis aussitôt après, du nitrate d'ammoniaque, et de retirer du feu pendant qu'il reste encore un peu de sels ammoniacaux en voie de décomposition.

La masse traitée par très peu d'eau, abandonne une poudre rose rouge, soluble dans l'eau pure, mais inattaquée par une solution saturée de bisulfate ammonique. La liqueur aqueuse paraît contenir du chloro-iridate d'ammonium ordinaire.

La présente réaction se produit encore visiblement avec $\frac{1}{1000}$ de milligramme d'iridium.

Cette réaction rose paraît même être plus sensible que la réaction bleue (B); il est certain du moins que si cette dernière a été manquée (par exemple à la suite d'une trop abondante introduction de nitrate ammonique), il suffit de jeter du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'essai chaud, pour voir se développer une coloration rose encore très visible.

Nota. — En combinant le procédé d'extraction (A) avec les réactions (B) et (C), il est très facile de séparer et de reconnaître sûrement $\frac{1}{100}$ de milligramme et moins d'iridium noyé dans deux millions de fois son poids de bisulfate potassique.

---

(1) Le chlorhydrate d'ammoniaque seul produit déjà une coloration rose, parfois violacée, mais la teinte devient beaucoup plus intense après l'addition d'un peu de nitrate.

§ 57.

Ruthénium.

On obtient de bons résultats au moyen des trois procédés suivants, dont le premier est cependant le plus avantageux. Le ruthénium doit être à l'état de sesquichlorure.

1° La solution chlorhydrique, fortement acide, est saturée de gaz sulfhydrique ; on chauffe ensuite jusqu'à l'ébullition, qu'on maintient pendant quinze à vingt minutes. Un courant de gaz sulfhydrique traverse la liqueur pendant qu'on la chauffe et jusqu'à refroidissement de l'essai.

Le sulfure de ruthénium, recueilli sur un filtre, est lavé à l'eau chargée de gaz sulfhydrique et aiguisée d'acide chlorhydrique. La simple évaporation du liquide filtré donne le chlorure de gallium.

2° On précipite, à chaud, par un petit excès de potasse et l'on maintient pendant quelque temps la liqueur alcaline à l'ébullition.

L'oxyde de ruthénium, séparé par le filtre, retient un peu de galline; il faut donc le dissoudre dans l'acide chlorhydrique et le reprécipiter par la potasse.

Trois ou quatre traitements, par dissolution chlorhydrique et précipitation potassique, suffisent ordinairement pour éliminer le gallium, qui se trouve finalement contenu en entier dans une liqueur alcaline, d'où il est aisé de l'extraire.

3° Le prussiate jaune de potasse précipite très bien le gallium en présence du sesquichlorure de ruthénium. On opère, comme d'usage, à froid et avec une liqueur chlorhydrique très acide. Le ferrocyanure de gallium est soigneusement lavé à l'eau chlorhydrique fortement acide.

Nota. — Si le ruthénium et le gallium font partie d'une combinaison insoluble dans l'acide chlorhydrique, ou dans l'eau régale, on place la substance dans un vase d'or et on

l'attaque, au rouge sombre, par un mélange de potasse et de nitre. La solution aqueuse de la masse est traitée par un excès d'acide chlorhydrique et soumise à l'ébullition; on obtient ainsi une liqueur dans laquelle le ruthénium existe à l'état de sesquichlorure et qu'on traite par une des trois méthodes sus-indiquées.

§ 58.

Osmium.

Je ne décrirai qu'un seul procédé, d'ailleurs exact et offrant l'avantage de s'appliquer aux solutions contenant de l'acide osmique, aussi bien qu'à celles qui renferment du chlorure d'osmium.

La liqueur, additionnée d'une quantité assez notable d'acide chlorhydrique, est traversée, à froid, par un courant d'hydrogène sulfuré; on élève ensuite lentement la température jusqu'au voisinage de l'ébullition et on la maintient pendant environ une heure, tout en continuant de faire passer le gaz sulfhydrique.

Le liquide filtré, étant saturé à froid par l'hydrogène sulfuré, puis porté à l'ébullition, ne doit pas se colorer en brun, ce qui indiquerait une précipitation incomplète de l'osmium.

Il reste cependant parfois quelques faibles traces d'osmium dans la liqueur incolore ainsi traitée : on fera donc bien d'y faire passer du gaz sulfhydrique, bulle à bulle, pendant toute la durée de son évaporation à très petit volume. A la fin, quand il ne reste plus que fort peu de liquide acide, on ajoute un peu d'eau chargée de gaz sulfhydrique et l'on fait encore bouillir pendant quelques minutes. Il se sépare ordinairement ainsi une très petite quantité de sulfure d'osmium qu'on réunit à la masse principale de ce composé.

En faisant ces opérations dans une cornue et en condensant les vapeurs dégagées, on évite toute perte pos-

sible de l'osmium, dont les traces volatilisées se retrouveraient dans le liquide distillé.

§ 39.

Matières organiques.

Afin de ne pas allonger démesurément cette étude, je me bornerai à indiquer les deux méthodes suivantes qui permettent de doser à la fois la galline et l'acide tartrique. Les mêmes procédés pourront servir dans le cas du mélange des composés galliques avec la plupart des autres matières organiques.

1° On précipite le gallium par un léger excès de prussiate jaune de potasse, dans une solution chlorhydrique très acide.

Pour enlever la petite quantité d'acide hydroferrocyanique contenue dans la liqueur filtrée, on ajoute à celle-ci du chlorure de cuivre, qui forme un précipité brun de ferrocyanure de cuivre, insoluble dans l'acide chlorhydrique; on filtre et l'on traite la nouvelle liqueur par un courant de gaz sulfhydrique qui sépare le cuivre à l'état de sulfure, qu'on lave immédiatement à l'eau acide chargée de gaz sulfhydrique. Le liquide clair est placé dans le vide au-dessus d'un vase contenant de la potasse en morceaux; il se réduit de cette façon à un faible volume et ne contient plus, en outre de l'acide tartrique, du chlorure de potassium et d'un peu d'acide chlorhydrique, que quelques traces de fer qui sont enlevées par les procédés connus.

2° La solution, légèrement acide, est additionnée d'un excès d'acétate acide d'ammoniaque et d'une quantité suffisante d'acide arsénieux, puis traversée par un courant de gaz sulfhydrique. Le sulfure d'arsenic entraîne le gallium, tandis que l'acide tartrique reste dans la liqueur; on le sépare ensuite d'avec l'ammoniaque et l'acide acé-

tique au moyen des méthodes analytiques usitées en pareil cas.

Nota. — Quand on veut simplement connaître la quantité de gallium existant dans la matière, on peut calciner celle-ci et en attaquer les cendres par la fusion avec du bisulfate de potasse.

La galline est ensuite séparée du sel alcalin par un des procédés décrits au § 17.

Lors de la calcination des substances organiques gallifères, il faut soigneusement éviter dans celles-ci la présence des chlorures, qui pourraient provoquer la volatilisation d'une certaine quantité de gallium.

Si l'on n'a pas été en mesure de se débarrasser entièrement des chlorures, on empêche leurs effets nuisibles en ajoutant dès l'abord un peu d'acide sulfurique à la matière. Hors certains cas très rares, le chlore est ainsi complètement éliminé à l'état d'acide chlorhydrique avant qu'on ait atteint la température à laquelle il se formerait du chlorure anhydre de gallium.

Ce qui est actuellement dit des chlorures s'appliquerait également aux bromures et iodures.

§ 60.

Ammoniaque.

On déplace l'ammoniaque par un alcali fixe et on la sépare d'avec la galline (et les autres matières) par voie de distillation, en suivant les indications données par M. Boussingault pour ce genre de dosage.

Nota. — Quand on a surtout en vue la détermination du gallium, on peut appliquer immédiatement un des trois procédés suivants.

(A) On précipite la galline par l'hydrate cuivrique à chaud.

(B) En présence du fer, la réaction du cuivre + pro-

toxyde de cuivre peut être utilisée, au lieu de celle de l'hydrate cuivrique.

(C) La solution, peu acide, est additionnée d'un excès d'acétate acide de soude ou de potasse, et d'une proportion suffisante d'acide arsénieux. Le gaz sulfhydrique précipite du sulfure d'arsenic entraînant le gallium.

Le présent procédé s'applique surtout au cas où le gallium est en faible quantité dans le mélange.

§ 61.

Extraction du gallium de ses minerais.

Jusqu'à présent, certaines blendes sont les seules matières premières connues qui puissent pratiquement être exploitées pour en retirer le gallium.

Un assez grand nombre de substances étrangères accompagnent le zinc et le gallium dans les blendes. Il y a lieu de se préoccuper surtout de l'élimination des corps suivants qui se rencontrent le plus ordinairement dans ces minerais (1).

*Acide phosphorique.	**Zinc.
Fluor.	*Cadmium.
Baryum.	Thallium.
Strontium.	Indium.
**Calcium.	**Plomb.
*Magnésium.	Étain.
*Aluminium.	Antimoine.
*Chrome.	Bismuth.
*Titane.	*Arsenic.
*Silicium.	Sélénium.
*Manganèse	*Cuivre.
**Fer.	*Mercure.
*Cobalt.	*Argent.
Nickel.	Or.

(1) Je marque d'un astérisque les éléments qui se trouvent en proportion notable dans les blendes et de deux astérisques ceux qui y sont abondants.

Je décrirai seulement ici la méthode qui me paraît devoir être préférée pour l'extraction du gallium dans un laboratoire de Chimie; elle est rapide et économique. On trouvera l'indication d'autres procédés à l'article GALLIUM du *Dictionnaire de Chimie* de M. Wurtz.

(A). La blende, préalablement pulvérisée, est attaquée, à chaud, par de l'eau régale riche en acide chlorhydrique (1) et de telle façon qu'à la fin de chaque opération, il reste un peu de minerai non dissous, ce qui assure l'absence de l'acide nitrique dans la liqueur; celle-ci est ensuite longuement bouillie, en présence de rognures de fer, jusqu'à ce qu'un léger trouble blanchâtre se manifeste. A cet instant, tout le fer est réduit à l'état de protosel et la solution est sensiblement neutre.

On ajoute alors, sans suspendre l'ébullition et sans enlever les rognures de fer, un petit excès de carbonate de chaux; on continue de chauffer pendant quelques minutes et on filtre rapidement. Un lavage sommaire à l'eau bouillante suffit.

Le liquide est assez basique quand il devient promptement ocreux à la surface, par suite de la peroxydation du protosel de fer au contact de l'air.

(B). Le mélange de fer métallique, de carbonate de chaux et d'oxydes précipités (parmi lesquels la galline), est traité par un petit excès d'acide chlorhydrique très étendu. Le contact avec le fer n'étant pas de longue durée, le métal est peu attaqué. La solution filtrée est portée à l'ébullition pendant qu'on y fait passer un courant de gaz sulfureux (2) et, aussitôt après la complète réduction du persel de fer, on y jette un excès de carbonate de chaux. Au bout de quelques instants, on filtre et on lave rapide-

(1) Une partie d'acide nitrique pour quatre à cinq parties d'acide chlorhydrique.

(2) On peut aussi se contenter de projeter du sulfite alcalin dans la liqueur.

ment à l'eau chaude. Cette série d'opérations est répétée deux ou trois fois encore; ce qui conduit à l'élimination de tout le zinc (ou à fort peu de chose près) de la grande majorité du fer (1) et de plusieurs autres impuretés.

(C). La solution chlorhydrique, notablement acide, du dernier précipité formé par le carbonate de chaux, est portée à l'ébullition, sursaturée à chaud par l'ammoniaque et bouillie jusqu'à ce que le papier de tournesol ait commencé à virer franchement au rouge; on filtre alors et on lave complètement.

Cette opération est répétée deux ou trois fois.

(D). La galline, encore très impure, précipitée par l'ébullition ammoniacale, est dissoute dans un petit excès d'acide chlorhydrique; on traite la liqueur par un courant prolongé de gaz sulfhydrique, on filtre et on lave à l'eau chlorhydrique, légèrement acide et chargée de gaz sulfhydrique.

Comme les sulfures précipités pourraient retenir des traces de gallium, on les reprend par l'eau régale, on chasse l'acide nitrique, on réduit la solution chlorhydrique, faiblement mais franchement acide, au moyen du gaz sulfureux et on précipite de nouveau par l'hydrogène sulfuré.

Les liqueurs qui renferment le gallium sont évaporées à petit volume, pour chasser la majeure partie de l'acide chlorhydrique (dont il doit néanmoins rester un peu à l'état libre), puis étendues d'eau et traitées par le gaz sulfhydrique. On obtient ainsi un petit supplément de sulfures métalliques.

(E). On évapore à sec la solution chlorhydrique de galline impure et l'on reprend par l'acide chlorhydrique. Cette opération se conduit de la façon qui est indiquée aux §§ 28 et 29; elle a pour objet la séparation des acides tita-

(1) Il serait tout à fait inutile de chercher à enlever les dernières portions de fer, car une certaine quantité de ce métal sera forcément introduite plus tard par l'emploi du prussiate de potasse.

nique et silicique, lesquels deviennent insolubles dans l'acide chlorhydrique.

(F). Dans la solution chlorhydrique, *très acide,* on précipite le gallium par le prussiate jaune de potasse et on lave soigneusement le dépôt avec de l'eau chlorhydrique fortement acide. Il est bon de reprendre le cyanoferrure de gallium par un peu de potasse et de le reformer en sursaturant au moyen d'un grand excès d'acide chlorhydrique, additionné de quelques gouttes de prussiate potassique.

Une partie de l'indium reste dissoute dans la liqueur chlorhydrique, d'où il peut être retiré par les procédés connus.

On dessèche complètement et on calcine le cyanoferrure de gallium impur; on attaque la cendre par le bisulfate de potasse en fusion; on dissout la masse dans l'eau et on fait convenablement bouillir, après sursaturation ammoniacale.

Au moyen de la réaction du cuivre + protoxyde de cuivre (*voir* § 5), on enlève presque tout le fer, dont les dernières portions s'éliminent ensuite par la potasse bouillante, en même temps que l'indine.

Pour la séparation rigoureuse des dernières traces d'indine (*voir* le § 41).

(G). La galline, préparée comme il vient d'être dit, est dissoute dans l'acide sulfurique; on chauffe jusqu'à complète expulsion des dernières portions d'acide chlorhydrique (1), on reprend le sulfate de gallium par très peu d'eau; on sursature par la potasse et on soumet à l'électrolyse la solution alcaline, aussi concentrée que possible (2).

Pour de petites quantités de liquide potassico-gallique (contenant quelques centigrammes de gallium), deux ou

(1) Pendant la réduction électrolytique du gallium, la présence du chlore serait très nuisible, car elle donnerait lieu à l'attaque des électrodes de platine.

(2) La réduction du gallium devient beaucoup lente à mesure que les liqueurs sont plus étendues.

trois éléments Bunsen de moyen modèle suffisent, mais l'opération est toujours longue et il reste du gallium dans la liqueur; on l'en retire par les procédés indiqués au § 17.

Les électrodes, en platine, ne doivent pas présenter des surfaces égales; il est nécessaire, pour une bonne réussite, que la positive soit de six à dix fois plus étendue que la négative.

Le passage du courant voltaïque échauffe tellement la liqueur qu'il est souvent nécessaire d'entourer le vase d'eau froide.

Par la pression des doigts, sous l'eau tiède, le gallium réduit se détache de la lame de platine.

Le métal ainsi obtenu est ordinairement assez pur; cependant, si l'on y découvre la présence de corps étrangers, on le remet en solution et on applique quelques-unes des méthodes séparatives décrites dans le présent Mémoire.

Nota. — Dans une fabrique de produits chimiques, au lieu d'attaquer la blende par l'eau régale, on peut la griller sur les tablettes d'un four à combustion de pyrites. Le produit de la calcination étant lessivé, abandonne beaucoup de sulfate de zinc et laisse un résidu basique qui contient tout le gallium; on dissout ce dépôt dans l'acide chlorhydrique et on traite ensuite comme si l'on partait de la solution de blende dans l'eau régale.

C'est par un semblable grillage que M. Jungfleisch a fait opérer l'attaque de plusieurs tonnes de blende, à l'usine de Javel, dans le but d'en extraire le gallium.

SUR LA DILATATION DES LIQUIDES;

PAR M. D. MENDELEEFF.

Quoique chaque liquide ait un coefficient de dilatation spécial, néanmoins il y a longtemps que l'on cherche à

trouver et à formuler l'ensemble des phénomènes de la dilatation des liquides. Les généralisations suivantes sont, par conséquent, liées avec le développement antérieur de cette question, ainsi qu'avec l'accroissement des données expérimentales dû principalement aux chimistes qui étudiaient les volumes spécifiques des liquides à la température d'ébullition. Dans la présente Note, je n'exposerai cependant que la partie physique de la question de la dilatation des liquides. Peut-être reviendrai-je une autre fois sur l'histoire de ce sujet, ainsi que sur la corrélation qui existe entre la dilatation des liquides, leur composition et leurs autres propriétés.

En partant de ce que nous savons sur la dilatation des liquides (*voir* les travaux de MM. Pierre, Kopp, Thorpe, Elsesser, etc.), on peut voir que le changement du volume V d'un liquide avec le changement de la température t a lieu d'une manière uniforme et régulière (¹).

Pour le démontrer, je donne dans le Tableau suivant les données numériques concernant la dilatation des 47 liquides étudiés par M. Thorpe (*Journal of the Chemical Society*, 1880, p. 141, 327). Je les classe d'après la valeur de leur dilatation (²), pour montrer la régularité, ainsi que l'uniformité de la dilatation des liquides de la nature la plus différente.

(¹) Les formules empiriques qu'on emploie ordinairement pour exprimer la relation entre v et t, soit

$$v = 1 + At + Bt^2 + Ct^3 + \ldots$$

ne laissent voir aucune régularité.

(²) Dans le Tableau, je cite les données pour PBr^3 et AsF^3 calculées par moi-même d'après les expériences de M. Thorpe, tandis que, pour les autres liquides, je me base sur ses formules d'interpolation. L'exactitude des données de M. Thorpe pour PBr^3 est constatée par leur concordance assez grande avec celles de M. Pierre.

AzC^6H^7 (aniline)	87	262	535	925	1473
$SO^2(OH)Cl$	91	273	552	941	1465
C^2HCl^5	95	285	578	994	1585
$CHBr^3$	94	287	584	1,1012	1616
JCl	93	283	586	1027	»
S^2Cl^2	94	285	584	1016	»
C^2H^4JCl	94	286	587	1023	»
CH^2BrCH^2Br (bromure d'éthylène)	96	293	605	1061	»
$S^2O^5Cl^2$	98	299	616	1074	»
CrO^2Cl^2	97	298	618	1086	»
$VOCl^3$	97	298	618	1087	»
$TiCl^4$	99	301	619	1084	»
AzC^6H^7 (picoline)	98	299	620	1097	»
$POBrCl^2$	1,0101	307	630	1098	»
$AsCl^3$	100	306	631	1104	»
$PSCl^3$	102	310	639	1121	»
C^3H^5OCl (épichlorhydrine)	103	315	653	1155	»
C^3H^5OH (alcool allylique)	103	314	660	1204	»
$P(C^2H^5O)Cl^2$	104	324	680	1204	»
C^2Cl^3OCl	110	332	682	1201	»
$CBrCl^3$	109	332	686	1206	»
$POCl^3$	109	333	693	1232	»

	10°.	30°.	60°.	100°.	150°.
$CAzO^2Cl^3$	111	337	694	1226	»
Br^2	108	335	698	»	»
C^2Cl^3OH	111	347	719	»	»
$SnCl^4$	117	356	736	1302	»
CH^2ClCH^2Cl (chlorure d'éthylène)	116	356	742	»	»
CS^2	116	360	»	»	»
C^8H^{18} (p. d'ébull. 125°,5; p. spéc. $0° = 0,7188$)	119	360	745	1331	»
$SOCl^2$	117	350	752	»	»
PCl^3	117	360	755	»	»
C^8H^{18} (p. d'ébull. 108°,5; p. spéc. $0° = 0,7111$)	120	368	771	1401	»
CCl^4	121	372	778	»	»
C^7H^{16} (p. d'ébull. 98°,4; p. spéc. $0° = 0,7005$)	122	376	792	1439	»
SO^2Cl^2	124	380	797	»	»
C^7H^{16} (p. d'ébull. 90°,3; p. spéc. $0° = 0,6969$)	125	386	815	»	»
$CHCl^3$	125	387	818	»	»
AzC^3H^5 (propionitrile)	125	388	820	1479	»
CH^3CHCl^2 (chlorure d'éthylidène)	130	404	855	»	»
CH^2Cl^2	134	417	»	»	»
$SiCl^4$	136	425	904	»	»
AsF^5	144	433	885	»	»
$CO(CH^3)^2$ (acétone)	138	433	920	»	»
C^2H^3OCl	139	433	»	»	»
$(AzO^2)^2$					

Le fait de la dilatation uniforme des liquides peut être démontré non seulement de la manière indiquée, mais aussi par la comparaison de la dilatation des différents liquides. Comparons, par exemple, la dilatation du mercure et de deux liquides les plus différents par la dilatation du Tableau précédent. Pour le bromure de phosphore PBr^3, d'après M. Thorpe, on aura :

t.....	10°	20°	30°	40°
v.....	1,00847	1,01706	1,02577	1,03463

Pour le mercure, d'après les données de M. Regnault et d'après ma formule empirique,

$$v = 1 + 0{,}0001801\,T + 0{,}00000002\,T^2$$

(*Journal de la Soc. physico-chimique russe*, 1875, p. 75), on trouvera que les mêmes volumes correspondent aux températures suivantes :

T.....	46°,8	93°,7	140°,9	189°,1
T:t.....	4,68	4,68	4,69	4,72

Faisons la même comparaison pour l'anhydride hypoazotique AzO^2 et le mercure :

t.....	5°	10°	15°	20°
v.....	1,00789	1,01573	1,02370	1,03196
T.....	43°,6	86°,5	129°,7	174°,6
T:t.....	8,72	8,65	8,65	8,70

Quoique la dilatation du bromure de phosphore soit 4,7 fois et la dilatation de l'anhydride hypoazotique 8,7 fois plus grande que celle du mercure, cependant leur dilatation, ainsi que celle d'autres liquides, est parfaitement uniforme.

Cette uniformité peut être exprimée par la formule

$$(I) \qquad v = \left(1 + \frac{k}{n}t\right)^n,$$

la même qui exprime, d'après la loi de Gay-Lussac, l'uniformité de la dilatation des gaz. Pour les gaz $n = +1$, pour les liquides $n = -1$. Dans ce dernier cas, la formule pour la dilatation des liquides prend la forme

$$(II) \qquad v = (1 - kt)^{-1} = \frac{1}{1 - kt}.$$

Les densités étant inversement proportionnelles aux volumes, on a

$$(III) \qquad D = D_0(1 - kt) = D_0 - kD_0 t,$$

D étant la densité du liquide à t° et D_0 la densité à 0°. La formule (III) montre que le changement de la densité avec la température $\frac{\partial D}{\partial t}$ doit être constante, égale à $-kD_0$ (1).

En étudiant depuis l'année 1880 les produits de la distillation du naphte de Bakou, j'ai eu l'occasion de déterminer dans les différentes fractions la valeur de la variation de la densité avec la température $\frac{\partial D}{\partial t}$, et j'ai trouvé chaque fois qu'elle restait sensiblement constante dans des limites de température très étendues (2), comme le demande la formule (III). Dès l'année 1860 (*Liebig's Annalen*, t. 114, p. 165), j'ai remarqué que le coefficient de la variation de la densité $\frac{\partial D}{\partial t}$ se trouve de même en une relation plus simple avec la composition des liquides que le coeffi-

---

(1) Coefficient de dilatation $\frac{dv}{dt} = kv^2$. Pour toutes les valeurs n dans la formule (I) $\frac{dv}{dt}$ à $0^\circ = k$, parce qu'on prend pour unité le volume à 0°.

(2) Les résultats de mes observations sont données dans le *Journal de la Société Physico-chimique russe*, 1883, p. 189-192. Je cite comme exemple les observations de Mlle Loutkowsky, qui a trouvé dans mon laboratoire,

cient de dilatation $\frac{\partial v}{\partial t}$. Ces deux circonstances m'ont conduit à examiner dans le sens indiqué la dilatation de tous les liquides. Le résultat d'un pareil examen trouve son expression dans la formule II (1). Voici quelques exemples qui montrent que cette formule est bien applicable comme expression rigoureuse de la dilatation des liquides.

Les volumes du bromure de phosphore, d'après les données de M. Thorpe, sont

t.....	40°	60°	80°	100°	120°	140°
v.....	1,0348	1,0530	1,0720	1,0916	1,1123	1,1340

En posant $k = 0,000841$ dans la formule II, on a, pour les mêmes températures,

v...	1,0348	1,0531	1,0721	1,0918	1,1123	1,1335

Prenons un autre liquide possédant une dilatation plus

---

en 1881, la densité du pétrole d'Amérique à 0° = 0,8056, à 16° = 0,7940, à 32° = 0,7824, à 48° = 0,7708, d'où

$$\frac{dD}{dt} = -\frac{0,0116}{10} = -0,000725.$$

Pour l'huile d'éclairage de Moscou,

$$D_0 = 0,8278 \quad \text{et} \quad \frac{dD}{dt} = -0,000760,$$

pour l'oléonaphte de M. Ragosine (n° I),

$$D_0 = 0,9131 \quad \text{et} \quad \frac{dD}{dt} = -0,000633.$$

(1) Je me souviens qu'il y a près de quarante ans qu'on a tenté de trouver une loi générale de la dilatation des liquides et de l'exprimer comme une fonction du coefficient de la variation de la densité. Le premier essai est dû, si je ne me trompe, à M. Wilhelmi. Je peux mentionner en outre que M. Groshans, en 1853, M. Waterstone et M. Potter, en 1863, et d'autres savants (voir *Fortschritte der Physik*) ont proposé d'exprimer la dilatation des liquides par les formules semblables à la formule (II). On voit qu'il fut un temps où ce sujet attirait l'attention des savants. Étant oublié en ce moment, comme on peut s'en assurer par les traités de Physique, il faut recommencer à y attirer l'attention des savants.

considérable, soit le chlorure de silicium $SiCl^4$. On a, d'après M. Thorpe :

t.....	10°	20°	30°	40°	50°
v.....	1,0136	1,0278	1,0425	1,0579	1,0738

En posant, dans la formule (II), k égal à 0,001360, on a

v.....	1,0138	1,0280	1,0425	1,0575	1,0730

Ces exemples, qu'on pourrait multiplier, montrent que la formule (II) répond aux données expérimentales avec une exactitude allant jusqu'aux $\frac{10}{1000}$ du volume. C'est précisément la grandeur de l'erreur, dans les déterminations de la dilatation des liquides, que l'on déduit de la comparaison des données d'un seul expérimentateur, ou bien de deux expérimentateurs pour le même liquide. Par exemple, le volume de l'aniline à 100°, d'après M. Kopp, est égal à 1,0915, d'après M. Thorpe, à 1,0925; le volume du chlorure de silicium, d'après M. Pierre, à 50° (thermomètre à mercure), est égal à 1,0753, et d'après M. Thorpe (thermomètre à air) à 1,0738 (ce qui est égal à 1,0735, si l'on emploie le thermomètre à mercure).

En assignant dans la formule (II) au coefficient k les valeurs suivantes, on obtient :

		10°	30°	60°	100°	150°
$k = 0,0009$	$v =$	1,0091	1,0277	1,0571	1,0989	1,1561
$k = 0,0010$		1,0101	1,0309	1,0638	1,1111	1,1765
$k = 0,0011$		1,0111	1,0341	1,0707	1,1236	1,1976

Ces valeurs répondent à la dilatation des liquides réels de la partie supérieure du Tableau ci-dessus donnée selon les observations de M. Thorpe. Ainsi, k étant 0,0010, on a l'expression de la dilatation de $AsCl^3$ et $PSCl^3$.

Pour tous les liquides étudiés par M. Thorpe, la valeur de k varie entre les limites 0,0008 et 0,00155.

Pour les gaz, l'expression $v = 1 + \alpha t$ correspond à la di-

latation d'un gaz idéal, elle n'est que la première approximation de la dilatation des gaz réels.

De même, l'expression $v = (1 - kt)^{-1}$ pour les liquides ne donne que la première approximation et correspond à la dilatation d'un liquide idéal. La dilatation des gaz, ainsi que celle des liquides réels, s'écarte de celle donnée par les formules.

Ces écarts ne sont pas grands, ils sont du même ordre par rapport à k et à v et, comme il fallait attendre, ils augmentent aux températures voisines du changement d'état physique ou chimique. On sait que les vapeurs se dilatant comme les gaz présentent pendant le refroidissement un changement dans leur coefficient de dilatation près des températures de condensation. De même, pour les liquides, près de la température d'ébullition a lieu un changement évident dans la dilatation. Par exemple, le bromure de phosphore montre une dilatation plus forte aux températures voisines de celle de l'ébullition (173°), que celle déduite de la formule (II), en mettant $k = 0{,}000\,841$; pour la température de 160°, le volume calculé est égal à 1,1555, tandis que l'expérience le donne égal à 1,1562.

La grandeur des écarts que présentent les liquides réels de la marche idéale de leur dilatation, les autres circonstantes étant égales d'ailleurs, croît non seulement aux températures du changement d'état, mais aussi avec la diminution de la densité du liquide, du poids moléculaire, de la température d'ébullition et avec l'accroissement de la constante capillaire (a^2), c'est-à-dire avec la cohésion. Étant donnés deux liquides isomériques (par exemple, l'aniline et la picoline, le chlorure d'éthylène et le chlorure d'éthylidène, d'après les expériences de M. Thorpe), les écarts (ainsi que la valeur de k) sont plus grands pour le liquide moins dense. Les écarts bien connus que présente la dilatation de l'eau (1) peuvent être expliqués en

(1) Pour ce liquide, la valeur de k est près de 0,00047 à 50°; entre 25°

tenant compte des propriétés exceptionnelles de ce liquide, lequel possède : 1° le poids moléculaire le plus petit de tous les liquides étudiés ; 2° la proximité relative des températures de l'ébullition et de la solidification ; 3° la valeur très grande de la constante capillaire (a^2) exprimant la cohésion, et 4° la compressibilité décroissante avec l'élévation de la température (jusqu'à 53°, comme l'a démontré M. Grassi), contrairement aux autres liquides. Aucun d'eux ne nous montre comme l'eau un tel ensemble des propriétés caractéristiques et des écarts si prononcés dans la dilatation.

Les écarts que présente la dilatation des liquides réels de la dilatation idéale sont tantôt en plus, tantôt en moins, comme les écarts de la compressibilité des gaz réels de la loi de Boyle-Mariotte. Ainsi, pour le mercure, la valeur de $n = \frac{dv}{v^2 dt} = 0{,}000180$ à 0°, $k = 0{,}000178$ à 100° et k égal à 0,000175 à 200°, c'est-à-dire la valeur numérique de k, décroît avec l'élévation de la température. Les écarts de signe contraire, c'est-à-dire k devenant plus grand avec l'élévation de la température, ont lieu pour la plupart des liquides, surtout pour les liquides organiques, riches en hydrogène et possédant un grand coefficient k. Par exemple, pour l'éther sulfurique (d'après les moyennes des données de MM. Pierre et Kopp), $k = 0{,}00150$ à 0°, $k = 0{,}00153$ à 10°, $k = 0{,}00156$ à 20° et $k = 0{,}00159$ à 30°. En posant pour k une valeur constante $= 0{,}00154$, on a, pour $t = 10°$, d'après les expériences de M. Pierre (réduites au thermomètre à air), $v = 1{,}0156$, d'après M. Kopp 1,0153. A 30°, la formule $v = (1 - 0{,}00154t)^{-1}$ donne $v = 1{,}0485$, tandis que les observations de MM. Pierre et Kopp donnent en moyenne 1,0489. Ces nombres montrent que les écarts sont ordinairement bien petits et ren-

---

et 30°, elle est une fois et demie plus petite, tandis qu'à 100° elle est une fois et demie plus grande.

trent presque dans les limites des erreurs inhérentes aux expériences. Pourtant il est à remarquer que bien souvent les écarts seront plus grands que les erreurs de l'expérience (par exemple, pour C^8H^{18}), de même que la dilatation des gaz réels présente des écarts incontestables de l'expression $v = 1 + \alpha t$.

Ainsi les expériences démontrent l'existence d'écarts en plus et en moins de la dilatation idéale. Ce fait prouve que toute autre valeur de n, hormis $n = -1$, placé dans l'expression générale I, satisfera moins parfaitement à l'ensemble des données expérimentales que la formule (II) (1).

En résumé, quoique la loi qui embrasse l'ensemble des phénomènes de la dilatation des liquides soit inconnue, sa première approximation trouve l'expression dans l'équation

$$v = (1 - kt)^{-1} \quad \text{ou} \quad D = D_0(1 - kt),$$

dans laquelle k est une constante caractéristique du liquide, comme sa densité, sa température d'ébullition, sa constante capillaire (a^2) et d'autres données fondamentales.

Cette approximation est néanmoins suffisante pour la plupart des recherches physico-chimiques sur les corps liquides, de même que la loi de Gay-Lussac, quoique approximative, suffit pour la plupart des recherches physico-chimiques sur les gaz.

On peut nommer le coefficient k *le module de la dila-*

(1) En se basant sur quelques considérations, M. P. de Heen (*Bulletin de l'Académie Royale des Sciences*, Bruxelles, 1882, p. 528) admet la loi de la dilatation des liquides : $v = \left(\frac{1}{1 - 1{,}1333\ldots t}\right)^{\frac{3}{4}}$, en expliquant tous les écarts par une dissociation dans un sens, soit physique, soit chimique. Pourtant les écarts pour le mercure sont considérables et d'un signe contraire (la dilatation est moindre que d'après la formule) à celui qu'exige la dissociation. La même remarque s'applique pour la majorité des liquides ayant une haute température d'ébullition.

tation. Si l'on connaît les densités D et D^1 à t et t^1 on a $k = \frac{D - D^1}{Dt^1 - D^1 t}$ et, si l'on a les volumes v et v^1 à t et t^1, le module de dilatation $k = \frac{v^1 - v}{t^1 v^1 - t v}$.

ACTION DES EFFLUVES ÉLECTRIQUES SUR L'OXYGÈNE ET L'AZOTE EA PRÉSENCE DU CHLORE;

PAR MM. P. HAUTEFEUILLE ET CHAPUIS.

Nous avons signalé, en 1881, la propriété que possèdent les effluves électriques de détruire l'ozone mélangé à une petite quantité de chlore, et l'impossibilité où l'on se trouve de préparer l'ozone en présence du chlore. En cherchant à découvrir la nature du composé chloré instable qui détermine cette transformation, nous avons observé des faits qui se rattachent intimement à l'histoire de l'acide perazotique.

Un mélange d'oxygène et de chlore, tous deux chimiquement purs, traverse un appareil à effluves sans être modifié d'une façon apparente, tandis que le même mélange, auquel on ajoute des traces d'azote, laisse sur les parois de l'espace annulaire un léger dépôt blanchâtre.

La matière solide, d'un blanc laiteux, produite dans ces conditions, augmente graduellement d'épaisseur et donne naissance, si l'expérience est prolongée plus de dix heures, à des arborisations analogues à celles que présentent les cristaux de glace, ou bien même à des druses de cristaux translucides teintés légèrement de jaune verdâtre. Ces modifications, dans la forme du dépôt pendant la préparation, prouvent que ce composé est volatil dans un courant

de gaz à la température à laquelle les parois de l'appareil sont portées par le passage de l'effluve. Sa tension de vapeur est cependant presque nulle à 15°, ce qui permet de faire le vide sur ce solide sans perte sensible. Mais, en établissant une différence notable de température entre les deux tubes concentriques de l'appareil à effluves, on peut faire passer le dépôt cristallisé alternativement de la paroi du tube intérieur, ou inversement : ce transport dans le vide sec par volatilisation et condensation permet d'enlever aux cristaux les matières étrangères encore indéterminées. Le produit destiné à l'analyse a été traité par cette méthode à la température de 80°.

Purifié et cristallisé, ce composé résiste à la température de 100°, mais il se décompose rapidement à 105°, sans fondre, en donnant des vapeurs d'acide hypoazotique. La formation de cet acide prouve que la combinaison nouvelle est azotée, et que, par suite, l'azote que nous avons employé dans sa préparation n'a pas uniquement servi à faire acquérir aux décharges électriques le mode particulier qui convient pour effectuer la combinaison directe de l'oxygène avec le chlore.

Ce produit attire rapidement l'humidité et fournit des gouttelettes liquides très acides. Les sels obtenus en saturant cet acide par la potasse ou la baryte se conduisent, vis-à-vis des réactifs, comme un mélange de nitrate et de perchlorate.

L'analyse par le cuivre chauffé au rouge a permis de s'assurer que les cristaux ne contenaient pour $1^{éq}$ d'azote que $1^{éq}$ de chlore, ainsi que le prouvent les résultats suivants :

Azote	9,01
Chlore	22,71
Oxygène (par différence)	68,28
	100,00

Az.....	9,12
Cl.....	22,80
O^{13}.....	68,08
	100,00

Nous avons essayé de déterminer directement l'oxygène en analysant le mélange gazeux obtenu en décomposant dans le vide les cristaux par la chaleur seule. La potasse monohydratée, en agissant sur ce mélange (AzO^4, ClO), laisse un résidu qui correspond à un peu plus des $\frac{7}{13}$ de l'oxygène total; ce qui confirme le résultat déduit de l'analyse par le cuivre, si l'on admet qu'il ne peut se former de l'azotite de potasse dans les conditions de l'expérience.

Ce composé $AzClO^{13}$ (AzO^6, ClO^7) n'est pas le seul qu'on puisse réaliser par les effluves électriques avec ces éléments, mais c'est le plus facile à isoler et le plus stable.

Il y a lieu de penser que le brome et l'iode peuvent également se combiner à l'azote et à l'oxygène et que les proportions considérables d'oxygène que ces corps halogènes semblent fixer y sont retenus avec de l'azote, élément dont il est difficile d'éviter complètement la présence dans les préparations des acides suroxygénés du brome et de l'iode.

DE LA PRÉSENCE DU DIAMANT DANS UNE PEGMATITE DE L'INDOUSTAN;

PAR M. CHAPER.

Jusqu'à l'époque de la découverte des mines de diamant de l'Afrique australe, ce minéral se retirait exclusivement de gîtes au sein desquels il ne s'était pas formé. On le trou-

vait dans des sables, graviers ou poudingues, c'est-à-dire au milieu de matériaux de transport, dont il faisait partie, provenant comme eux de roches préexistantes non déterminées.

La découverte des mines du Griqualand-West et de leurs voisines de l'Etat libre d'Orange fit connaître l'existence du diamant dans un milieu minéralogique tout à fait nouveau.

Ce milieu, cette boue serpentineuse éruptive, aujourd'hui consolidée, est-elle la *matrice* du diamant, ou n'en est-elle que le *véhicule*? C'est là une question sur laquelle il est malaisé de se prononcer.

Différentes observations viennent à l'appui de l'une ou de l'autre opinion. D'un côté, on a fait la remarque que, lorsqu'on trouve un diamant incomplet, on ne retrouve jamais le ou les morceaux permettant de le reconstituer; d'où la conclusion que le minéral a été arraché à une roche préexistante dont un long transport souterrain a dissocié les éléments physiques, séparant le diamant et allant jusqu'à le fragmenter sous pression. D'autre part, la manière dont le diamant se présente dans la roche encaissante, le revêtement calcaire dont il est toujours enveloppé et qui lui est spécial à l'exclusion des autres cristaux, son association à des minéraux extraordinairement clivables, etc., font naître la pensée qu'il pourrait s'être formé dans le sein de la matière éruptive, non loin de l'orifice d'éjaculation, et soit pendant, soit même après le mouvement de la masse du fluide.

De toutes ces remarques, aucune ne constitue un argument probant.

De toutes façons d'ailleurs, même en admettant que la roche diamantifère du Griqualand fût la roche mère du diamant, la question n'en serait pas, semble-t-il, plus avancée en ce qui concerne l'origine des diamants de l'Inde et du Brésil. Il n'existe dans ces deux contrées aucun té-

moin minéralogique reconnu permettant de croire que les éléments des terrains de transport à diamants aient été, même pour partie, empruntés à une roche analogue à celle de l'Afrique australe.

Au cours de ma mission scientifique dans l'Indoustan (1882), j'ai été assez heureux pour trouver des diamants *in situ*.

C'est dans le Naizam, non loin de Bellary, chef-lieu d'un district de la présidence de Madras, que j'ai rencontré le diamant dans une pegmatite rose, épidotifère, où il est associé au corindon. Dans une note géologique un peu détaillée qui paraîtra prochainement, je me propose de faire connaître toutes les circonstances de cette découverte. Quelques indications sommaires suffiront en ce moment.

Le pays, sur de grands espaces, est entièrement dénudé; la roche apparaît au jour, nourrissant à peine çà et là quelques maigres plantes dont les racines plongent dans les interstices des éléments cristallisés attaqués par les actions atmosphériques; chaque année les pluies, parfois peu fréquentes, mais toujours torrentielles, continuent leur œuvre de destruction et remettent à vif les surfaces, en entraînant les parties superficielles suffisamment désagrégées. Ainsi s'explique que, de temps immémorial, les habitants de la localité où j'ai fait mes recherches trouvent chaque année, après la saison des pluies, des diamants sur le sol.

L'étude de ce sol ainsi dénudé est facile. On le voit traversé par de nombreux filons de matière feldspathique, d'âges divers, et quelques très rares filets de quartz épidotifère. J'ai ainsi pu m'assurer que le diamant se trouve bien dans la pegmatite rose épidotifère en place, ou dans les sables qui en proviennent. Les Indous savent par expérience qu'il ne s'en trouve pas dans les roches voisines, gneiss, granulite à amphibole, schistes micacés, etc. Mes

expériences, portant sur un faible cube de matières, ne font que confirmer leurs propres observations.

Le diamant est, en petite quantité, cristallisé et accompagné d'une plus forte proportion de corindon amorphe plus ou moins coloré. Les cristaux que j'ai pu observer étaient octaédriques ; les arêtes étaient vives, mais la forme n'en avait pas la parfaite netteté des cristaux sud-africains, qui semblent s'être formés dans un milieu où la cristallisation s'opérait plus librement.

Je crois pouvoir résumer de la façon suivante le résultat des observations qui précèdent :

1° Le diamant dans le Naïzam se rencontre *in situ* dans une pegmatite à orthose rose, fortement chargée d'épidote, et contenant également de l'oligoclase et du microcline. La détermination de cette roche a été contrôlée par M. Fouqué.

2° Il y a lieu d'admettre comme plus que probable que cette roche est celle qui a fourni les diamants contenus et exploités dans les dépôts de matériaux de transport de l'Indoustan, dépôts dans lesquels tous les rapports de témoins oculaires affirment la présence du *granite,* sans préciser de quelle roche granitoïde il s'agit.

3° Les proportions, généralement faibles, et en tous cas variables, de la quantité d'affleurements pegmatiques à celle des masses rocheuses différentes, expliqueraient la richesse très variable, et généralement faible, des dépôts de matériaux de transport de l'Indoustan.

4° Le mode de formation du diamant dans la nature paraît ne pas être unique. Il serait très difficile, en effet, de concevoir une analogie sérieusement probable entre l'état de la pegmatite fluide ou molle et celui, soit de la boue aqueuse magnésienne de l'Afrique australe, soit des roches qui ont fourni le diamant à cette dernière, et qui ne sauraient être en tous cas granitoïdes, puisqu'on ne trouve pas de fragments de cette nature.

5° Le diamant ayant pu se former dans une roche aussi ancienne que la pegmatite, on peut en trouver dans tous les matériaux de transport et d'érosion de tout âge provenant ou pouvant provenir de la destruction des pegmatites, c'est-à-dire dans des grès et des quartzites avec ou sans mica, dans des argiles, dans des poudingues, etc.

6° La présence du diamant, alléguée dans les itacolumites, et reconnue dans d'autres roches sédimentaires en compagnie de quartz cristallisé, d'apatite, de rutile, de fer oligiste, etc., ne conduit donc pas à conclure nécessairement que le diamant soit ou un minéral de filon ou un minéral développé dans une pâte sédimentaire à la façon des staurotides, macles, etc.

SUR LA GRANDEUR DE L'INDUCTION UNIPOLAIRE DE LA TERRE;

PAR M. E. EDLUND.

§ I.

J'essayais de prouver, dans un précédent travail (1), que l'induction unipolaire produite par la rotation de la Terre autour de son axe est la principale cause de l'électricité de l'air, du tonnerre et de l'aurore boréale. Si, depuis longtemps déjà, l'on n'a pas compris que les phénomènes telluriques mentionnés doivent principalement leur origine à cette induction, c'est sans nul doute par suite des notions incorrectes que l'on avait sur la nature réelle de cette dernière. La vieille théorie de l'induction unipolaire est, en effet, en opposition flagrante avec les principes de la théorie mécanique de la chaleur, et il était par conséquent impossible qu'elle fût juste. Il s'agissait donc tout d'abord d'établir, pour l'induction unipolaire, une nouvelle théorie, dans laquelle il fallait, naturellement, démontrer que cette dernière non seulement expliquait jusque dans leurs détails tous les phénomènes connus d'induction unipolaire, mais encore qu'elle était en parfaite harmonie avec tout ce que l'on savait d'autre part des manifestations de l'électricité. C'est ce que j'ai essayé de faire dans le Mémoire cité. La théorie une fois formulée, l'application à la Terre en découlait d'elle-même. Personne ne doutera probablement, désormais, que l'induc-

(1) *Recherches sur l'induction unipolaire, l'électricité atmosphérique et l'aurore boréale* (*Mémoires de l'Académie royale des Sciences de Suède*, t. XVI, n° 1; 1878). — *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVI, p. 49; 1879. — *Phil. Magazine*, t. VI, p. 289; 1878.

tion unipolaire ne joue un rôle important dans la production des phénomènes électriques en question ; mais comme, autant qu'on en a eu la connaissance jusqu'ici, les effets de cette induction se sont montrés très faibles, on s'est demandé si l'induction unipolaire est suffisamment intense pour contribuer à un degré essentiel à la production des phénomènes mentionnés. Mon précédent Mémoire ne contenant pas de calculs quantitatifs à cet égard, je m'occuperai, dans celui-ci, plus spécialement, de calculs de cette espèce. Cependant, comme diverses personnes [1] qui ont pris connaissance de mon Mémoire mentionné ne paraissent pas avoir apprécié à sa pleine valeur la preuve donnée par moi contre la justesse de la vieille théorie de l'induction unipolaire, je crois devoir reproduire d'abord brièvement cette preuve sous une forme modifiée.

§ II.

Supposons qu'un aimant vertical, dont nous placerons le pôle sud à son extrémité supérieure, puisse se mouvoir avec facilité autour de son axe géométrique, et que cet aimant soit concentriquement entouré d'un manteau cylindrique de métal, également mobile autour du même axe, sans être en aucune manière en communication électrique avec l'aimant. Si maintenant une électrode immobile, dans laquelle un galvanomètre est inséré, traîne par l'une de ses extrémités sur le manteau, au-dessus de l'un des pôles de l'aimant, le pôle sud par exemple, et par l'autre bout sur le milieu du manteau, le galvanomètre indique la naissance d'un courant électrique dès que le manteau est mis en rotation. Si, vue d'en haut, cette rotation s'opère dans la même direction que les aiguilles d'un cadran, le courant passe, par les électrodes, du milieu du

[1] *Sidskrift for populære Sramstillinger af Naturvetenskaben*, 1881. 2e livraison, p. 101, note.

manteau à son extrémité supérieure. Si le manteau se meut en sens inverse, le courant passe aussi dans une direction opposée; et, dans les deux cas, l'intensité en est proportionnelle à la vitesse de rotation. Suivant l'ancienne théorie, l'induction, en ces deux cas, s'opère dans le manteau même, tandis que l'électrode immobile ne sert que de conducteur. Quand, au contraire, on fait tourner l'aimant avec la même vitesse et dans la même direction que le manteau, en les fixant par exemple l'un à l'autre, l'induction, selon la même théorie, ne s'opère pas dans le manteau, comme au premier cas, mais dans la conduite immobile, et le manteau ne sert que de conducteur au courant. En un mot, suivant l'ancienne théorie, l'induction ne peut se produire que dans la partie de la conduite dont la position, par rapport à l'aimant, est modifiée pendant la rotation, sans que l'on ait pris en considération si cette modification a consommé ou non du travail mécanique. Il est inutile pour notre but d'entrer dans des détails ultérieurs sur cette théorie.

Supposons maintenant que le galvanomètre ait été enlevé du circuit et remplacé par une pile galvanique de force suffisante : l'expérience montre que, du moment où l'on ferme le courant, le *manteau* commence à se mettre en rotation, dans un sens ou dans un autre, suivant la direction du courant. Pour arrêter le manteau, il est nécessaire d'opposer au mouvement une certaine résistance, proportionnelle au produit du moment magnétique et de l'intensité du courant. La rotation du manteau est évidemment produite par l'action de l'aimant sur le courant qui passe par le manteau même. Pour faire tourner le manteau dans un sens inverse à celui que le courant lui a imprimé, il faudra toujours consommer un certain travail mécanique. L'*aimant* restera par contre parfaitement immobile; on pourra le tourner à volonté dans un sens ou dans un autre, sans que le courant y oppose le moindre obstacle. Un cou-

rant traversant le circuit, à quelque cause que soit due son origine, ne peut, par conséquent, mettre l'*aimant* en rotation. Si l'on retire la pile du circuit et que l'on fasse tourner le *manteau* par le moyen d'une force mécanique, il en résulte un courant d'induction unipolaire, et la chaleur qu'il produit dans le circuit est équivalente au travail consommé pour la mise en rotation. Si l'on fait tourner l'*aimant* en même temps que le manteau, il ne se produit, comme le montre l'expérience, aucun changement dans l'intensité et la direction du courant induit, et cette rotation s'opère sans qu'il y ait consommation d'un travail quelconque causé par le courant. Mais, pour qu'il soit possible de produire un courant par le déplacement d'un aimant au voisinage d'un circuit fermé, ou, *vice versa*, par le déplacement d'un circuit fermé au voisinage d'un aimant, la théorie mécanique de la chaleur exige, comme condition absolument nécessaire, que le courant induit provoque, contre le déplacement mentionné, une résistance qui, pour être surmontée, nécessite la consommation d'un travail mécanique. Or, dans le cas en question, il est possible de tourner l'aimant autour de son axe sans qu'il se consomme de travail, et, par suite, cette rotation n'est pas capable de produire d'induction, aussi peu dans le manteau que dans le circuit immobile. C'est le travail consommé qui donne naissance à l'induction. La *rotation* de l'aimant autour de son axe est dès lors parfaitement indifférente pour l'induction, ou, en d'autres termes, l'aimant produit le même effet inductif, soit qu'il tourne autour de son axe ou non ; l'induction ne dépend que du travail mécanique consommé par la rotation du *manteau*. L'erreur principale de l'ancienne théorie consiste donc dans la supposition qu'une induction peut se produire dans le cas présent par la modification des positions respectives de l'aimant et du circuit, si même il n'est pas consommé de travail mécanique par cette modification. Or, suivant la théorie mécanique

de la chaleur, une admission pareille est une absurdité, car il en résulterait que le courant et la chaleur produite par lui seraient créés de rien. La théorie de l'induction unipolaire formulée par moi dans le Mémoire précité est au contraire parfaitement conforme à la théorie mécanique de la chaleur; elle ne s'appuie que sur des propriétés connues de l'électricité, et elle explique qualitativement aussi bien que quantitativement tous les phénomènes connus d'induction unipolaire.

On parvient au même résultat par la déduction suivante: dans un point donné du champ magnétique qui entoure un aimant, une petite aiguille aimantée à suspension libre se place dans la ligne de force magnétique qui passe par le point en question, et la force avec laquelle l'aimant agit sur l'aiguille aimantée, est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique au même point. Supposons maintenant un aimant vertical et dans son voisinage une petite aiguille magnétique suspendue, laquelle se place alors dans la ligne de force passant par le point où se trouve l'aiguille. Si maintenant on fait entrer l'aimant en rotation autour de son axe, on sait, par l'expérience, que l'aiguille aimantée ne change pas de position; ou, en d'autres termes, que les positions des lignes de force ne sont pas modifiées par la circonstance que l'aimant est mis en rotation autour de son axe. L'intensité avec laquelle l'aimant agit sur les pôles de l'aiguille aimantée est de même indépendante de la rotation. La rotation n'exerce donc d'influence, ni sur les positions des lignes de force, ni sur l'intensité du champ magnétique. Si un conducteur se meut dans un champ magnétique uniforme, comme, par exemple, du genre de celui que produit la composante horizontale de la force magnétique terrestre, on admet généralement (1), — et l'expé-

(1) *Voir*, entre autres : BLAVIER, *Des grandeurs électriques*, p. 411, Paris, 1881.

rience prouve la justesse de cette admission, — que la force électromotrice d'induction produite dans le conducteur est déterminée par la vitesse de celui-ci, par l'angle entre la direction de son mouvement et les lignes de force, et enfin par l'intensité du champ magnétique. Les mêmes règles devront naturellement valoir aussi dans le cas où le champ magnétique est produit par un aimant placé dans le voisinage, quoique l'intensité de ce champ diminue alors avec l'accroissement de la distance de l'aimant et que les lignes de force ne soient pas parallèles, comme c'était le cas du champ magnétique terrestre, mais qu'elles convergent vers les pôles de l'aimant. Si, par conséquent, un conducteur est en mouvement dans le champ magnétique entourant un aimant, la force électromotrice qui se produit dans le conducteur dépend de la vitesse de ce dernier, de l'intensité du champ magnétique aux points que parcourt le conducteur, et de l'angle que la direction du mouvement fait avec les lignes de force. Or, comme il a été dit plus haut, les positions des lignes de force et l'intensité du champ magnétique sont indépendantes de la circonstance que l'aimant se trouve ou ne se trouve pas en rotation autour de son axe. Il suit de là que la force électromotrice d'induction produite dans le conducteur en mouvement est parfaitement indépendante de la rotation de l'aimant autour de son axe.

Après cet exposé préliminaire, nous passons à l'objet principal de ce Mémoire.

§ III.

Si l'on ne veut calculer qu'en grand, et en traits généraux, l'effet de l'induction unipolaire de la Terre, telle qu'elle se montre au voisinage de la surface terrestre, on peut, en se basant sur les raisons énoncées au Mémoire cité, admettre que les actions magnétiques de notre globe

sont produites par un aimant qui traverse le centre de la Terre et décrit un angle de 17° avec son axe de rotation. Pour la considération suivante, il suffira, sans introduire d'erreur influant sur le résultat, de supposer, pour plus de simplicité, que l'aimant mentionné se trouve dans l'axe de rotation. La grandeur de l'action de l'induction unipolaire de la Terre sur un prisme vertical, à section égale à l'unité, et d'une longueur égale à Δr, situé à l'équateur, au voisinage de la surface terrestre, peut se déterminer alors de la manière suivante :

Soient

r le rayon de la Terre;
2ρ la distance entre les pôles de l'aimant terrestre;
M l'intensité magnétique de ces pôles;
ω la vitesse de rotation d'un point de la surface de la Terre sous l'équateur;
k une constante.

On obtient, par le procédé développé dans le Mémoire cité, comme expression de la force x par laquelle l'induction unipolaire tend à conduire l'éther (l'électricité positive) du prisme Δr dans la direction du rayon terrestre,

$$(1) \qquad x = \frac{2\,k\,\mathrm{M}\,\rho\omega\,\Delta r}{(r^2+\rho^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Dans cette équation, k, M et ρ sont des inconnues. Si l'on suppose que le rayon de l'équateur est $\frac{1}{300}$ plus long que celui de l'axe, ω sera égal à 466^{m} par seconde, le temps de rotation de la Terre étant vingt-trois heures cinquante-six minutes.

La composante horizontale du magnétisme terrestre sous l'équateur exerce, sur une aiguille aimantée mobile dans le plan horizontal et formant l'angle u avec le méridien magnétique, une force directrice qui, lorsque les pôles

sont à la distance 2λ l'un de l'autre, qu'ils ont l'intensité μ et que c est une constante, s'exprime par

$$(2) \qquad \frac{4c\mathrm{M}\mu\rho\lambda\sin u}{(r^2-\rho^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Supposons qu'un aimant d'acier, dont les pôles ont l'intensité N et sont à une distance $2l$ l'un de l'autre, soit placé de telle sorte que le prolongement de son axe passe par le milieu de l'aiguille aimantée et forme un angle droit avec le méridien magnétique. Si la distance a entre le milieu de l'aimant et celui de l'aiguille est suffisamment grande et que l'angle de la déviation u et la distance λ soient suffisamment petits, l'action de l'aimant sur l'aiguille s'exprimera par la formule

$$(3) \qquad \frac{2c\mathrm{N}\mu\lambda\cos u}{(a-l)^2}-\frac{2c\mathrm{N}\mu\lambda\cos u}{(a+l)^2}=\frac{8c\mathrm{N}\mu\lambda l\cos u}{a^3}.$$

Des formules (2) et (3) on obtient

$$(4) \qquad \frac{\mathrm{M}\rho}{(r^2+\rho^2)^{\frac{3}{2}}}=\frac{2\mathrm{N}l\cot u}{a^3}.$$

En introduisant dans l'équation (1) la valeur du membre gauche de l'équation (4), de même que la valeur de ω, on trouve

$$(5) \qquad x=\frac{1864k\mathrm{N}l\cot u\Delta r}{a^3}.$$

Si le même aimant (dont les pôles ont l'intensité N et dont la distance polaire est $2l$) est en rotation autour de son axe simultanément avec un manteau concentrique de métal, dont le rayon est p, suivant le Mémoire plusieurs fois mentionné, la somme A des forces d'induction naissant dans le manteau entre sa partie médiane et le plan qui passe par l'un des pôles et est perpendiculaire à la lon-

gueur du manteau s'exprimera par la formule

$$(6) \qquad A = 2kNlv\left[\frac{1}{(l^2+p^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{(4l^2+p^2)^{\frac{1}{2}}}\right],$$

où v désigne la vitesse angulaire du manteau.

En remplaçant $\sqrt{l^2+p^2}$ par m et $\sqrt{4l^2+p^2}$ par n, puis en insérant dans l'équation (5) la valeur de kNl tirée de l'équation (6), on obtient enfin

$$(7) \qquad x = \frac{9\,32\,nm\cot u \,.\, A\,\Delta r}{(n-m)v\,.\,a^3}.$$

Nous allons déterminer maintenant par des expériences les valeurs de A, a et u.

§ IV.

a. Un aimant d'acier rond, de la longueur de $0^m,125$, du diamètre de $0^m,010$, entouré concentriquement d'un manteau cylindrique de laiton, fut fixé dans une position verticale sur un appareil rotatoire mettant l'aimant et le manteau en rotation uniforme autour de leur axe commun. Sur le manteau traînaient deux ressorts de laiton, l'un au-dessus de l'un des pôles et l'autre à égale distance entre eux. Les ressorts étaient reliés par un galvanomètre dont les déviations se lisaient avec lunette et échelle de la façon ordinaire. Le rayon p du manteau était de $0^m,0175$, et l, ou la demi-distance entre les pôles, fut fixé à $0^m,062$. Quand l'aimant avec le manteau décrivait cinq tours entiers par seconde, on obtenait un courant qui produisait une déviation constante de $102^{div},0$ de l'échelle. La résistance dans le circuit entier s'élevait à 21,4 ohmades. Après que cette résistance eut été portée à 100000 ohmades, un élément de Daniell donna une déviation de $419^{div},5$ de l'échelle. La force électromotrice de l'induction unipolaire était par

conséquent $\frac{5,2033}{10^5} D = A$, où D désigne, comme d'ordinaire, la force électromotrice d'un élément Daniell.

b. Afin de déterminer le rapport entre le moment magnétique de ce même aimant d'acier et la composante horizontale de la force magnétique terrestre, l'aimant fut placé, comme il a été dit plus haut, perpendiculairement au méridien magnétique, pour faire dévier une petite aiguille aimantée suspendue à un fil de cocon, la déviation de cette aiguille étant lue par le moyen ordinaire de la réflexion.

Les observations qui furent faites dans la cour de l'édifice de l'Académie des Sciences, pour éviter toute influence perturbatrice de corps magnétiques, donna les résultats suivants :

Pour $a = 0^m,724$, on obtint..... $u = 2°41'\ 5''$
» $a = 1^m,046$, » ..... $u = 0°52'20''$

d'où l'on tire par conséquent, dans le premier cas,

$$\frac{\cot u}{a^3} = 56^m,19,$$

et dans le second

$$\frac{\cot u}{a^3} = 57^m,40,$$

soit une moyenne de $56^m,8$.

L'intensité horizontale du magnétisme terrestre sous l'équateur peut être admise en somme comme une fois plus grande qu'à Stockholm ; le calcul ci-dessus devant valoir pour un point de la surface terrestre sous l'équateur, ce dernier chiffre devra donc être multiplié par 2, et sera par conséquent égal à $113^m,6$.

Suivant les valeurs données pour l et pour p, $\frac{nm}{n-m}$ sera égale à $0^m,1326$ et $\nu = 2.5\pi = 31,416$.

Par ces déterminations, on obtient de l'équation (7)

$$x = 0,02325\,\mathrm{D}.\Delta r.$$

L'un des jours suivants, on se servit, pour la même détermination, d'un autre aimant de la même longueur que le précédent, mais du diamètre de 15^{mm}. Le même manteau fut employé, et la vitesse de la rotation fut égale à celle de l'expérience précédente. Les expériences donnèrent $\frac{\cot u}{a^3} = 56,0$. Le courant d'induction unipolaire produisit une déviation de $87^{div},0$ d'échelle et un élément de Daniell, avec insertion de 100000 ohmades dans le circuit, 357^{div} d'échelle. L'infériorité numérique de ces déviations, par rapport aux premières, était due à la diminution de la distance entre le miroir et l'échelle. Ces observations donnèrent donc

$$\mathrm{A} = \frac{5,2151}{10^5}\,\mathrm{D}.$$

Avec ces valeurs pour les inconnues, on obtient

$$x = 0,02297\,\mathrm{D}.\Delta r,$$

et, par conséquent, comme moyenne des deux déterminations,

(8) $$x = 0,02311\,\mathrm{D}.\Delta r.$$

Cette équation se rapporte aux points de la surface terrestre au voisinage de l'équateur où la composante verticale de la force d'induction unipolaire de la Terre est à son maximum, et d'où elle diminue à mesure que l'on se rapproche des pôles magnétiques, où elle est égale à zéro. La composante horizontale de la même force est par contre égale à zéro à l'équateur, mais augmente à mesure que l'on s'en éloigne, agissant comme je l'ai déjà fait voir dans le Mémoire cité, à l'hémisphère nord, vers le nord, et à

l'hémisphère sud, vers le sud. Quoique r et ω de l'équation (1) soient modifiés quand on s'éloigne de la surface terrestre dans une direction verticale, de bas en haut ou de haut en bas, on peut cependant considérer ces grandeurs comme à peu près constantes, si l'éloignement n'excède pas quelques milliers de mètres. Pour des distances beaucoup plus grandes, au-dessus de la surface terrestre, l'induction se rapproche successivement de zéro, par la raison que ω du numérateur ne croît que proportionnellement avec r, tandis que le dénominateur augmente presque proportionnellement avec le cube de la même grandeur. Quant aux grandes distances au-dessous de la surface terrestre, l'équation (1) ne peut guère être considérée comme leur étant applicable, vu qu'il semble y avoir lieu de douter que la force électromagnétique y puisse être représentée approximativement par un aimant situé dans l'axe de la Terre.

§ V.

Dans chaque couche d'air horizontale de l'épaisseur de 1^m, $\Delta r = 1$ existe, par suite de ce qu'il a été dit ci-dessus, une force électromotrice de la même intensité que $0{,}0231\,D$, force tendant à conduire verticalement l'électricité positive de bas en haut. La somme des forces électromotrices contenues dans une couche de 1000^m d'épaisseur est égale à $23{,}1\,D$, contre $231\,D$ dans une couche de 10000^m. Or, si l'air était un non-conducteur électrique absolu, la naissance d'une différence de tension électrique entre l'air de la surface de la Terre et celui qui se trouve dans les régions supérieures serait totalement impossible. Mais ce n'est le cas que lorsque l'air est parfaitement sec; s'il est au contraire saturé d'humidité, il constitue un conducteur électrique relativement bon, ce que démontre, entre autres, l'impossibilité de maintenir la tension électrique, même faible, sur un corps entouré d'air dont l'humidité

relative est considérable. Ainsi, lorsque l'air est humide, la différence de tension doit bientôt atteindre la grandeur indiquée. Mais, quand l'électricité est parvenue à une certaine distance du plan équatorial, elle est conduite par la composante horizontale de la force électromotrice unipolaire, vers des latitudes plus élevées : vers le nord, à l'hémisphère nord, et vers le sud, à l'hémisphère sud. La force d'induction unipolaire est constamment la même, ou elle n'est soumise qu'aux petites variations produites par celles du magnétisme terrestre, tandis que la conductibilité de l'air dépend des changements qui surviennent dans son humidité. Il en résulte une variation perpétuelle de l'état électrique de l'air. Si la tension électrique devenait, à un point quelconque, sous une haute latitude, supérieure à celle qui correspond à la composante verticale de l'induction unipolaire au même point (ce que rend possible la circonstance que l'électricité y est conduite de points situés à des latitudes inférieures), une partie de l'électricité pourrait s'écouler de l'air sur la Terre. Comme l'a fait voir le précédent Mémoire, cela a surtout lieu dans la zone entourant les pôles magnétiques, où l'on rencontre les aurores boréales. Si l'air est très fortement saturé d'humidité et que cette saturation s'étende sur des espaces considérables, l'électricité de l'air devra être plus forte que lorsque celui-ci est relativement plus sec. Par cette raison, l'électricité de l'air sera généralement plus forte en hiver qu'en été. Après le refroidissement nocturne, la saturation d'humidité atteint d'ordinaire son maximum aux premières heures du jour, pour diminuer dans la matinée à mesure que l'air se réchauffe, jusqu'à ce qu'elle parvienne à son minimum bientôt après l'heure de midi ; dès ce moment elle recommence à augmenter. L'électricité de l'air doit avoir, par suite, un maximum dans la matinée et un minimum pendant l'après-midi, après quoi elle augmentera en intensité vers le soir. Tout cela est en pleine conformité avec les observations

connues. Par contre, il paraît plus difficile d'expliquer le minimum d'électricité aérienne qui, suivant certaines observations, doit se produire dans le cours de la nuit, à moins que l'on ne puisse admettre que, dans les quelques endroits où ce minimum a été observé, des causes locales ont exercé une influence perturbante. Il est toutefois à regretter que les observations faites sur l'électricité de l'air soient trop peu nombreuses et trop incomplètes pour permettre actuellement une comparaison plus détaillée entre la théorie et l'expérience.

La quantité d'électricité qui, d'après ce qui précède, doit se trouver dans l'atmosphère terrestre par suite de la force d'induction unipolaire de la Terre, suffit, selon nous, à expliquer les indications de l'état électrique de l'air obtenues, dans les circonstances normales, avec les instruments employés dans ce but. La tension électrique des couches inférieures de l'air n'est pas fort grande, il est vrai, dans les conditions normales; mais elle s'élève avec la hauteur au-dessus de la surface terrestre, de sorte que la quantité d'électricité contenue dans l'atmosphère est considérable dans tous les cas. C'est par l'influence de l'électricité atmosphérique, et non, ou du moins à un degré très insignifiant, par une communication directe des couches d'air les plus rapprochées, que les appareils sont chargés. La grandeur de la tension électrique que montrent les appareils ne dépend donc pas, ou du moins elle ne le fait qu'à un degré minime, de la tension électrique des couches d'air les plus rapprochées. La tension électrique que montrent les appareils doit par conséquent être plusieurs fois supérieure à celle des couches d'air en question.

§ VI.

L'origine de la forte quantité d'électricité que l'atmosphère paraît contenir en temps d'orage peut aussi s'ex-

pliquer sans difficulté par l'induction unipolaire de la Terre. Quoique l'électricité dans un coup de tonnerre ait une *tension* extraordinairement forte, il est cependant facile de prouver que la *quantité* d'électricité qui y entre en mouvement peut être inférieure à celle que certaines personnes seraient disposées à admettre (1).

Un galvanomètre avec lecture au miroir, spécialement construit pour les décharges électriques, fut combiné avec un électrophore de Holtz, dont les deux bouteilles de charge avaient chacune une armature extérieure et intérieure de 79^{cq}. Avec *une* rotation de la manivelle par seconde, le galvanomètre indiquait une déviation moyenne de 7 divisions d'échelle. Entre les boules de décharge sautaient alors par seconde 4 étincelles électriques longues de $0^{m},01$. Le galvanomètre ayant ensuite été relié aux électrodes d'*un* élément de Daniell, et la résistance du circuit portée à 5000 ohmades par l'insertion d'un rhéostat, on obtint une déviation de 32 divisions d'échelle. Ainsi, dans ce dernier cas, la déviation du galvanomètre aurait été de 7 divisions d'échelle, si la résistance du circuit avait comporté 22857 ohmades. Or, si l'on évalue à $1^{volt},079$ la force électromotrice d'un élément de Daniell, il s'ensuit que la quantité d'électricité se déchargeant par chacune des étincelles longues d'*un* centimètre ne s'élevait pas à plus de $0^{coul},0000118$. S'il était possible d'introduire un coulomb entier dans les bouteilles en question, et si l'on supposait en même temps que la longueur de l'étincelle de décharge crût proportionnellement

(1) Voici ce que M. W. Siemens (*Sitzungsberichte der Akad. der Wissench. zu Berlin*, mai 1883, p. 638) dit à cet égard : « La soudaineté de la production de masses électriques si considérables, telles que celles qui apparaissent notamment dans les orages des tropiques, exclut la supposition qu'elles ont leur foyer dans la faible charge électrique des masses d'air relativement petites qui servent de support aux nuages orageux. »

à la densité électrique, on obtiendrait de la sorte, avec la quantité d'électricité mentionnée, une étincelle longue d'environ 850^{m}. Elle serait en réalité encore plus longue, par la raison connue que la distance explosive pour des tensions électriques considérables augmente plus rapidement que la tension. Par conséquent, si la tension électrique est grande, il est possible d'obtenir une longue distance explosive avec une quantité d'électricité relativement minime, car 1 coulomb n'est en réalité que la quantité d'électricité fournie par 1 volt en 1 seconde, quand la résistance du circuit est 1 ohmade.

Entre la Terre et les nuages, dont nous évaluerons ici la hauteur à 1000^{m}, agit, par suite de l'induction unipolaire de la Terre, une force électromotrice égale à 23 éléments de Daniell. Si l'humidité de l'air est grande, et sa résistance électrique par conséquent relativement petite cette force électromotrice, agissant sur une surface d'une vaste extension et pendant un temps qui se compte par heures au lieu de secondes, doit pouvoir être assez puissante pour conduire de la Terre à la région des nuages une quantité d'électricité correspondant à un nombre considérable de coulombs. Or cette électricité n'est douée que d'une faible densité. Il y a toutefois lieu d'observer ici, d'autre part, que l'air sec est presque totalement non conducteur, et que c'est l'humidité qu'il contient qui lui donne sa conductibilité. Supposons maintenant, dans la région des nuages, un volume d'air dont l'humidité est près de son point de saturation et qui contient une quantité d'électricité représentée par un nombre plus ou moins grand de coulombs. Si ce volume d'air vient à se refroidir d'une façon ou d'une autre, sa vapeur d'eau se liquéfiera en plus ou moins grande partie. Quand, par exemple, la température de l'air est de $+ 20°$, la vapeur d'eau dont l'air est saturé offre un volume 57 000 fois supérieur à celui de l'eau dont la vapeur est formée. Si la température

n'est que de $+10°$, le volume de la vapeur est 105 000 fois plus grand que celui de l'eau correspondante. Dans la liquéfaction, l'électricité est forcée de suivre l'eau, vu que celle-ci seule se trouve à même de la conduire. Le passage de la vapeur à l'eau liquéfiée produit par conséquent une condensation excessivement puissante de l'électricité contenue dans l'eau. Il y a lieu de remarquer en outre que l'électricité ne se répartit pas d'une manière uniforme dans l'eau liquéfiée, mais qu'elle se place à la surface des gouttes formées, d'où il suit que sa densité en devient encore supérieure aux chiffres donnés à titre d'exemple. Plus est grand le nombre des gouttes qui se forment à la liquéfaction de la vapeur d'eau, plus est grande aussi la somme des surfaces de toutes ces gouttes. Lorsque, par conséquent, un grand nombre de petites gouttes se réunissent en un petit nombre de grandes gouttes, cette modification amène une condensation de l'électricité qu'elles contiennent, vu que la surface totale des gouttes est diminuée par la réunion de ces dernières. Si, maintenant, l'air saturé d'humidité occupe un volume considérable et qu'une faible quantité ne s'en condense que lentement à un point quelconque, l'électricité qui s'y est condensée est conduite, sans production d'étincelles sensibles, à d'autres parties de la couche saturée. Quand, au contraire, la masse saturée est séparée d'autres masses de la même espèce par des couches d'air plus sèches, et qu'il s'opère une liquéfaction rapide de la vapeur d'eau, la forte tension électrique résultant de la liquéfaction ne peut se maintenir, et l'électricité se jette par décharges disruptives sur les nuages voisins ou sur la Terre, où la tension électrique est moindre. C'est donc, suivant cette manière de voir, une liquéfaction *intense* et *violente* de la vapeur d'eau de l'atmosphère, qui est la cause principale de la grandeur excessive de la tension électrique dans les décharges disruptives des orages. Dans la plupart des cas, cette liquéfaction est

accompagnée d'une violente chute de pluie ou de grêle; mais on peut cependant supposer que, dans certaines conditions, la condensation n'amène que la formation de nuages, accompagnée de décharge électrique sans chute de météores aqueux. La liquéfaction de la vapeur d'eau n'augmente en aucune façon la *quantité* d'électricité qui se trouve dans l'air, mais elle en accroît, par contre, à un haut degré la *tension* (1). Il est probable que la tension électrique est modifiée à un certain degré par l'influence des nuages voisins. En général, les nuages supérieurs possèdent, suivant l'exposé ci-dessus, une tension électrique dépassant celle des couches nuageuses inférieures, et l'électricité positive libre contenue dans ces dernières en est augmentée. Quand, au moment de la liquéfaction de la vapeur d'eau, l'électricité positive libre de ces nuages s'est déchargée disruptivement, l'électricité négative dissimulée, provoquée par l'influence des nuages supérieurs, suit les gouttes d'eau à terre, et celles-ci se montrent par suite fréquemment électronégatives. L'union intime qu'offrent la liquéfaction de la vapeur d'eau et la décharge disruptive est, dans tous les cas, démontrée par une observation que nous avons eu plusieurs fois l'occasion de faire, et qui, sans nul doute, est connue de bien des personnes (2).

---

(1) Kaemtz admettait déjà que la liquéfaction de la vapeur d'eau est nécessaire pour la production des orages. Il attribuait principalement la naissance de l'électricité à l'évaporation venant de la surface terrestre, ainsi qu'aux processus de végétation et de combustion. Voir KAEMTZ, *Lehrbuch der Meteorologie*, t. II, p. 468 (Halle, 1832), et ses *Vorlesungen über Meteorologie*, p. 391 et 427 (Halle, 1840). A cette époque, on n'avait pas encore démontré l'impossibilité, pour l'électricité de l'air, de devoir son origine aux circonstances précitées. A l'instar de Kaemtz, Sir John Herschel attribuait à l'évaporation la cause principale de l'électricité de l'air. Il voyait aussi dans la liquéfaction de la vapeur d'eau la cause de la grande tension électrique des temps d'orage. Cf. *Herschel's Meteorology*; Edinburgh, 1862, p. 122.

(2) Voir, dans *Herschel's Meteorology*, p. 131, des observations concernant ce phénomène.

Quand un orage éclate dans le voisinage immédiat du point où l'on se trouve, de préférence verticalement au-dessus de la tête, on voit d'abord l'éclair, puis immédiatement après l'on entend le tonnerre. Quelques secondes plus tard commence la chute de la pluie ou de la grêle, de plus ou moins longue durée, suivant les circonstances. S'il a déjà commencé de pleuvoir ou de grêler quand l'éclair s'est produit, cette chute de météores aqueux devient d'ordinaire plus forte quelques secondes après. La même chose se répète d'ordinaire plusieurs fois pendant l'orage. Cependant, il arrive parfois que l'on n'observe aucune recrudescence de pluie ou de grêle, quoique la décharge ait lieu à une très grande proximité. Ces cas paraissent indiquer que la tension nécessaire pour la décharge électrique provient, soit de l'influence de deux nuages électriques, ou aussi d'une liquéfaction réelle de la vapeur d'eau, quoique cette liquéfaction n'ait pas été poussée assez loin pour amener une augmentation appréciable de pluie ou de grêle. L'exposé théorique qui précède est en pleine conformité avec cette observation ; la liquéfaction de la vapeur est la première opération qui ait lieu, et avec elle commence la chute d'eau atmosphérique sous forme de pluie ou de grêle. Cette liquéfaction amène la condensation de l'électricité, et de là résultent les décharges disruptives. Le bruit produit par ces décharges a besoin d'un certain temps pour se propager jusqu'à la surface de la Terre, mais la chute de l'eau atmosphérique exige encore plus de temps, et c'est pour cette raison que l'on observe les trois phénomènes dans l'ordre indiqué. L'observation suivante d'Armstrong peut être considérée comme la preuve expérimentale que la liquéfaction de la vapeur d'eau augmente effectivement la tension électrique. Dans la machine hydro-électrique bien connue, inventée par ce savant, la vapeur d'eau qui sort mêlée d'une certaine quantité d'eau liquéfiée devient électropositive dans les conditions ordinaires. Arm-

strong (1) mentionne, dans l'exposé qu'il donne de ses expériences, que si l'on place près de l'orifice d'écoulement les pointes métalliques destinées à recueillir l'électricité, on obtient une forte quantité de cette dernière, mais d'une tension peu considérable. Quand, au contraire, on met les points à trois ou quatre pieds de distance de l'orifice précité, la quantité d'électricité est plus petite, mais la tension est en revanche beaucoup plus grande qu'à la distance plus courte. Armstrong n'indique pas la cause de ce phénomène, mais il est cependant facile de la découvrir par l'application de ce qui précède. Au voisinage immédiat de l'orifice d'écoulement, la vapeur d'eau contient une quantité insignifiante d'eau liquéfiée; à une plus grande distance, au contraire, une partie considérable de la vapeur d'eau s'est liquéfiée par suite du refroidissement pendant le trajet; il suit de là que l'électricité entraînée par la vapeur a reçu une tension plus grande, quoique une partie en ait été perdue par le transport. En faveur d'une relation intime entre la liquéfaction de la vapeur d'eau et un fort accroissement de la tension électrique de l'air, milite aussi la circonstance bien connue que l'on n'entend jamais le tonnerre dans les régions de la surface terrestre où n'ont lieu ni chute d'eau atmosphérique, ni formation de nuages. Tel est, par exemple, le cas au Pérou, dans le Sahara et dans les déserts de l'Asie. En moyenne, les orages offrent leur principale fréquence passé l'heure de midi et dans la soirée. Les courants ascendants, qui règnent surtout pendant la matinée, conduisent une quantité considérable de vapeur d'eau aux régions supérieures de l'air; là, cette vapeur se refroidit promptement sous l'influence de la température plus basse qui y règne, et y forme des cumulus qui se résolvent en pluie ou en grêle quand la liquéfaction continue, et se distinguent par leur haute

(1) *Philos. Magazine*, 3e série, t. XXIII, p. 196; 1843.

tension électrique. Si la surface terrestre est fortement chauffée par les rayons solaires, les courants d'air ascendants deviennent plus forts, et entraînent avec eux une plus grande quantité d'humidité. Comme on le comprendra sans peine, ces courants facilitent le transport de l'électricité aux régions supérieures. Un orage qui survient pendant la soirée est dès lors souvent précédé d'une matinée chaude, et l'air est saturé de vapeur d'eau qui le rend étouffant et pesant. La liquéfaction rapide de la vapeur, accompagnée d'une forte chute d'eau atmosphérique, sous forme de pluie ou de grêle, se produit aussi dans les cyclones, d'où il suit que ces phénomènes sont également accompagnés de tonnerre.

SUR LA DENSITÉ DE L'OXYGÈNE LIQUIDE (1);

PAR M. S. WROBLEWSKI.

Traduction par Mme ABDANK ABAKANOWICZ.

§ 1.

Les expériences de M. Raoul Pictet, faites en 1877, ont permis pour la première fois de calculer la densité de l'oxygène. Dans une lettre adressée à M. Pictet, M. Dumas (2) a présumé que la densité de l'oxygène solide doit être égale à 1 et que celle de l'oxygène liquide a à peu près la même valeur. Ainsi la densité du soufre étant 2, son volume atomique égale $\frac{32}{2}$, soit 16. Les corps isomorphes ayant même volume atomique, si celui de l'oxygène est

(1) *Annalen der Physik und Chemie*, nouvelle série, t. XX; 1883.

(2) R. PICTET, *Ann. de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII, p. 197; 1878.

pris pour 16, on aura pour la densité de l'oxygène $\frac{16}{16} = 1$.

Ultérieurement, M. Pictet a déduit de ses expériences les nombres 0,9883 et 0,9787, qui ne diffèrent que très peu de l'unité. Cependant M. Offret (1) a fait observer bientôt que le calcul qui avait conduit à ces nombres n'était pas exact et que la valeur la plus probable est 0,84.

Malheureusement cette valeur corrigée ne mérite pas grande confiance. Dans l'appareil de M. Pictet, l'oxygène liquide ne pouvait s'accumuler que dans le tube en cuivre refroidi à l'aide de l'évaporation de l'acide carbonique. L'obus en fer qui était en communication avec ce tube, et qui servait à la préparation du gaz, était maintenu à la température de 485°C. et, par conséquent, il ne pouvait y avoir de liquéfaction. Le nombre obtenu par M. Offret pour la densité de l'oxygène liquide dépendait essentiellement de l'évaluation de la quantité de l'oxygène resté gazeux et qu'on ne pouvait pas calculer avec exactitude. En effet, ce calcul comporte deux causes d'erreur : d'abord, l'ignorance des lois de compressibilité et de dilatation qui conviennent à l'oxygène aux températures si élevées et si basses de + 485° et — 130°C. ; en second lieu, l'ignorance de la distribution des températures et par suite des densités du gaz dans la partie intermédiaire du tube, où la difference des températures s'élève jusqu'à 600°C. Enfin, on ne peut pas déterminer d'une manière absolument certaine la capacité occupée par l'oxygène liquéfié.

Un autre mode de détermination de la densité de l'oxygène liquide a été imaginé récemment par MM. Cailletet et Hautefeuille (2). Ils mélangeaient 1 volume d'oxygène à 7 volumes d'acide carbonique, élevaient la température

(1) Offret, *Ann. de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIX, p. 271-283; 1880.

(2) Cailletet et Hautefeuille, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 1086-1090; 1881.

du mélange jusqu'à 31°C., afin d'empêcher l'acide carbonique de se liquéfier, et le soumettaient à une très grande pression. Lorsqu'on a fait baisser la température uniformément, le mélange s'est liquéfié comme un gaz simple. La contraction du mélange n'ayant pu être que très petite (comme il suit des expériences faites avec d'autres gaz), on était en état de déduire approximativement de la densité du liquide obtenu celle de l'oxygène liquide, la densité de l'acide carbonique étant connue. Les résultats des expériences sont résumés dans la Table suivante :

A 0°C.			A — 23°C.		
200.	275.	300.	200.	275.	300.
0,58	0,65	0,70	0,84	0,88	0,89

Pression en atmosphères. Densité de l'oxygène liquide dans le mélange. — Une expérience faite sous la pression de 300 atmosphères avec le mélange d'oxygène et de protoxyde d'azote a fourni pour la densité de l'oxygène le nombre 0,65 à 0°C., et 0,94 à — 23°C.

§ 2.

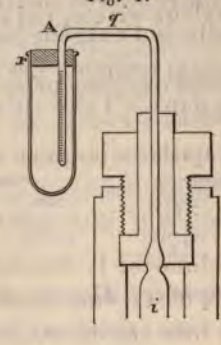
Je me suis servi, pour la détermination de la densité de l'oxygène liquide, de mon appareil qui a été décrit dans le Mémoire *Sur la liquéfaction de l'oxygène,* etc. (¹). Pour plus de clarté, on reproduit ici le tube capillaire *q*, qui fait partie de la figure totale publiée dans le Mémoire ci-dessus.

Sur ce tube capillaire on a tracé des divisions en millimètres, puis on l'a jaugé. On a déterminé avec précision leur capacité, ainsi que celle du tube *i*. On maintenait le tube dans un bain-marie pendant qu'on y introduisait le

(¹) *Voir* ces *Annales*, 6ᵉ série, t. I, p. 112-128; 1884.

gaz. Un robinet en verre, placé à l'extrémité inférieure du tube, permettait de le remplir exactement sous la pression atmosphérique. Ainsi, de l'indication du baromètre et de la température du bain-marie, on pouvait déduire avec exactitude la quantité de gaz emprisonnée dans le tube. La

Fig. 1.



longueur de la partie capillaire du tube, recourbée en arrière, a été telle, que lorsque, après la liquéfaction de l'oxygène, le mercure atteignait le point d'inflexion A du tube capillaire, le ménisque du gaz liquéfié se trouvait au-dessous du bouchon en caoutchouc *r*, à une distance de deux ou trois centimètres.

Il est impossible de pousser le mercure assez près de la surface de l'oxygène liquide pour qu'on puisse négliger la quantité de l'oxygène resté gazeux.

D'un autre côté, l'évaluation de cette quantité présente la même incertitude que dans les expériences de M. Pictet. Par conséquent, on ne peut pas calculer avec précision la densité de l'oxygène liquide en prenant pour seules données la quantité d'oxygène employé pour l'expérience et le volume du liquide obtenu. Si l'on négligeait le gaz non liquéfié, on obtiendrait pour la densité de l'oxygène liquide un nombre *plus fort* que la valeur réelle. Aussi on ne peut faire usage de ce mode d'évaluation que pour sa-

voir quelles sont les valeurs que la densité de l'oxygène liquide *ne peut* atteindre. Le calcul des expériences dirigé de cette manière a montré que cette densité, sous la pression de la liquéfaction et à la température d'environ —130°C., doit être *plus petite que l'unité* et qu'elle ne peut atteindre même 0,94.

Afin d'obtenir la valeur exacte, j'ai imaginé la méthode suivante :

Soit Q_1 la quantité d'oxygène prise pour l'expérience. Lorsqu'il est liquéfié à —130°C. et que le mercure a monté dans le tube capillaire jusqu'en A, on obtient

$$(1) \qquad Q_1 = v_1 d_1 + q_1, \quad \ldots,$$

où v_1 et d_1 sont le volume et la densité de l'oxygène liquide et q_1 la quantité d'oxygène restée gazeuse.

Les dimensions du tube ont été choisies telles que q_1 est très petit par rapport à $v_1 d_1$.

Si l'on remplit maintenant le tube avec de l'acide carbonique ou avec du protoxyde d'azote et qu'on liquéfie le gaz à 0°, tout en faisant avancer le mercure jusqu'au trait A, on obtient pour le gaz employé l'équation

$$(2) \qquad Q_2 = v_2 d_2 + q_2, \quad \ldots,$$

d'une manière analogue au cas précédent. Q_2 est la quantité de gaz employé, v_2 et d_2 le volume et la densité du liquide obtenu, et q_2 la quantité de gaz non liquéfié.

Si l'on divise (1) par (2) et qu'on résolve le tout par rapport à d_1, on obtient pour la densité de l'oxygène

$$(3) \qquad d_1 = d_2 \frac{v_2 Q_1}{v_1 Q_2} + \frac{q_2 Q_1 - q_1 Q_2}{v_1 Q_2}.$$

Comme la pression de liquéfaction de l'oxygène à —130°C. ne s'écarte pas beaucoup de celle de l'acide carbonique ou du protoxyde d'azote à 0°, il est facile de voir

que le terme $\frac{q_2 Q_1 - q_1 Q_2}{v_1 Q_2}$ ne diffère que très peu de zéro et qu'il peut être négligé.

Par conséquent, cette méthode permet de déterminer avec une grande approximation la densité de l'oxygène à l'aide de l'équation

$$d_1 = d_2 \frac{v_2 Q_1}{v_1 Q_2}, \tag{3a}$$

si l'on a choisi convenablement la quantité de gaz employée et les dimensions du tube capillaire. Il est indispensable cependant de connaître la valeur exacte de la densité du gaz qu'on prend pour terme de comparaison.

Pour l'acide carbonique et le protoxyde d'azote on peut faire usage des nombres qui ont été déterminés par M. Andréeff (1) avec un grand soin au laboratoire de M. Bunsen. M. Andréeff a trouvé pour la densité de l'acide carbonique à 0° et sous la pression de liquéfaction le nombre 0,9471, pour celle du protoxyde d'azote 0,9370, en posant la densité de l'eau à 4° C. égale à 1.

Pour la vérification de la méthode j'ai déterminé la densité du protoxyde d'azote à l'état liquide en la comparant à celle de l'acide carbonique liquide. Je l'ai trouvée égale à 0,9434, d'où l'on peut juger du degré de confiance que l'on doit accorder aux valeurs fournies par cette méthode.

§ 3.

On s'est servi de deux tubes pour les recherches. La capacité totale v du premier tube, déterminée à 22°,75 C., était de $202^{cc},55$, et la capacité R de $0^{m},01$ du tube capillaire était de $0^{cc},051793$. Dans le second tube v était égal à $198^{cc},27$ à 23°,44 C., et R à $0^{cc},05282$.

(1) Andréeff, *Ann. de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 317-333; 1859.

On a calculé les expériences à l'aide des deux équations suivantes :

$$(4) \qquad d = \frac{v(1+\beta\theta')\,S.\,0{,}001291\,.\,P}{k\,R(1+\beta\theta'')(1+\alpha\theta')\,76},$$

où V et R ont les significations ci-dessus indiquées ;

k est la longueur de la colonne liquide en cm ;

β est le coefficient de la dilatation cubique du verre, 0,0000255 ;

α est le coefficient de dilatation du gaz, 0,00366 ;

θ' et P sont la température et la pression atmosphérique (en centimètres de la colonne mercurielle), au moment où le tube a été rempli de gaz ;

θ'' est la température où la liquéfaction du gaz a lieu (pour l'oxygène — 130°C.) ;

s est le poids spécifique du gaz rapporté à l'air et d est la densité cherchée.

On obtient cette formule, lorsqu'on remplace, dans l'équation (1) ou (2), les grandeurs par des expressions connues, que l'on pose $q = 0$, et que l'on résout l'équation par rapport à d. Elle permet donc de fixer la valeur que la densité de l'oxygène ne peut atteindre.

La deuxième formule est

$$(5) \qquad d_1 = d_2 \frac{k_2(1+\beta\theta'_1)(1+\alpha\theta'_2)S_1P_1}{k_1(1+\beta\theta'_2)(1+\beta\theta''_1)(1+\alpha'_1)S_2P_2}.$$

Les lettres avec l'indice 1 se rapportent à l'oxygène, celles avec l'indice 2 à l'acide carbonique ; elles ont la même signification que dans l'équation (4). Cette formule n'est autre chose que l'équation (3a) et elle fournit la densité de l'oxygène.

Pendant la détermination de la longueur de la colonne liquide, on mesurait chaque fois la hauteur du ménisque, et l'on ajoutait $\frac{1}{3}$ de cette hauteur à la longueur de la colonne lue à l'extrémité inférieure de la flèche du ménisque.

Pendant les expériences faites avec l'acide carbonique on a placé la partie du tube capillaire recourbée en arrière dans un mélange de glace et d'eau traversé par un courant d'air continu. On avait grand soin qu'il ne se trouvât pas d'acide carbonique entre le mercure et la partie horizontale du tube capillaire.

EXPÉRIENCES AVEC LE PREMIER TUBE.

Acide carbonique.

	I. Sur une certaine quantité de gaz.	II. Sur une autre quantité de gaz.
Θ'	13°,78C.	17°,31C.
P	$74^{cm},18$	$74^{cm},64$
K	$7^{cm},263$	$7^{cm},16$

Oxygène.

Θ'	19°,31C.
P	$74^{cm},34$

Première expérience.

	Première lecture.	Deuxième lecture.
k	$5^{cm},413$	$5^{cm},406$

d d'après l'équation (4)	déduit de la première lecture	0,9471
	» deuxième »	0,9484
d d'après l'équation (5)	première lecture et I.	0,9065
	deuxième » I.	0,9067
	première » II.	0,8989
	deuxième » II.	0,9000

Deuxième expérience.

	Première lecture.	Deuxième lecture.
k	$5^{cm},493$	$5^{cm},45$

d d'après l'équation (4)..	première lecture.....	0,9334
	deuxième »	0,9407
d d'après l'équation (5)..	première lecture et I.....	0,8933
	deuxième » I.....	0,9004
	première » II.....	0,8858
	deuxième » II.....	0,893

EXPÉRIENCES AVEC LE DEUXIÈME TUBE.

	Acide carbonique.	Oxygène.
Θ'.....	22°,02C.	22°,55C.
P.....	74^{cm},46	74^{cm},49
K.....	6^{cm},577	5^{cm},00

d d'après l'équation (4)..... 0,9756
d d'après l'équation (5)..... 0,9024

Le tube capillaire a été un peu raccourci.

Acide carbonique.

	II. Sur une certaine quantité de gaz.	IV. Sur une autre quantité de gaz.
Θ'.....	20°,44C.	19°,44C.
P.....	72^{mc},99	74^{cm},89

Oxygène.

	Première lecture.	Deuxième lecture.
k.....	6^{cm},46	6^{cm},48
	6^{cm},68	»

Θ'..... 19,12C.
P..... 73^{cm},22
k..... 5^{cm}
α d'après l'équation (4)..... 0,970

d d'après l'équation (5)...	première lecture et III.....	0,8944
	deuxième » III.....	0,897

α d'après l'équation (5) déduite de IV..... 0,8983

Si l'on réunit toutes ces valeurs, on obtient le nombre suivant pour la densité de l'oxygène liquide :

	Le deuxième tube	
Le premier tube.	avant le raccourcissement.	après le raccourcissement.
0,9065	0,9024	0,8944
0,9077	»	0,897
0,8989	»	0,8987
0,9000	»	»
0,8933	»	»
0,9004	»	»
0,8858	»	»
0,893	»	»
Moyenne 0,8983	0,9024	0,8967

Moyenne définitive 0,899

Il reste encore à voir de combien cette valeur est modifiée par l'omission du second terme dans l'équation (3). Dans ce but, j'ai calculé ce terme pour l'expérience faite avec le second tube avant qu'on ait raccourci la partie capillaire.

La quantité d'acide carbonique employé dans l'expérience a été de $179^{cc},8$ à 0° et à la pression de 1^{atm} ou bien $0^{gr},35547$, celle de l'oxygène $179^{cc},54$ ou $0^{gr},25667$.

Le volume de $6^{cm},577$ du tube capillaire, ramené à la température de l'expérience, était égal à $0^{cc},3472$; par conséquent, le poids d'acide carbonique liquide était de $0^{gr},32879$ et le poids du gaz non liquéfié de $0^{gr},02668$.

Puisque le volume de l'oxygène liquide a été de

$$0^{cc},26308,$$

le tube capillaire contenait $0^{gr},23650$ du liquide et

$0^{gr},02017$

du gaz, si l'on introduit dans la correction le nombre 0,899 comme valeur de la densité.

Il vient de là

$$\frac{q_2 Q_1 - q_1 Q_2}{v_1 Q^2} = \frac{0.02668 \times 0,25667 - 0.02017 \times 0.35547}{0,26308 \times 0,35547} = -0,0034.$$

La valeur la plus probable de la densité de l'oxygène liquide, mesurée à 130° C. *et à la pression de liquéfaction est* 0,89 (1).

Avant de terminer, je me permets encore de faire deux remarques.

Le nombre obtenu pour la densité de l'oxygène liquide n'exclut point l'exactitude des opinions de M. Dumas. L'éminent chimiste fait observer, dans une remarque à ma Note publiée dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* que les gaz liquéfiés possèdent des coefficients de dilatation considérables; en abaissant la température de l'oxygène liquide, la densité 0,89 tendrait évidemment vers l'unité. Du reste, le chiffre 0,89 correspond lui-même à un volume moléculaire de l'oxygène qui ne s'éloigne pas plus de celui du soufre que la plupart des

(1) Depuis l'apparition de ce Mémoire, M. Mengès a fait remarquer que ma méthode pour déterminer la densité de l'oxygène liquide repose sur l'hypothèse que les quantités restées gazeuses sont proportionnelles aux quantités des gaz. Cette supposition semble à M. Mengès « invraisemblables, à cause de la grande différence des températures (130° C.) ». Voir *Comptes rendus,* t. XCVIII, p. 103; 1884.

Je ne puis accorder à cette objection aucune importance, puisque dans mes expériences il n'y a pas cette différence de température. L'oxygène resté gazeux n'est refroidi que dans le voisinage du ménisque, il n'est pas entouré par l'éthylène, et il a, au contact du mercure, la température de 20° C.

Quant à la méthode proposée par M. Mengès, elle est exacte théoriquement, mais, malheureusement, elle n'est pas réalisable en pratique.

volumes moléculaires des corps simples de même famille ne diffèrent entre eux (1).

La seconde remarque porte sur les expériences de M. Pictet. Peu de temps après la publication de ma première Note sur la liquéfaction de l'oxygène, on m'a demandé si je n'avais pas laissé échapper une faute d'impression dans la publication des pressions de liquéfaction, tant ces nombres diffèrent de ceux que M. Pictet a déduits de ses expériences. D'après les expériences de M. Pictet, la tension de vapeurs de l'oxygène liquide devait être de 273^{atm} à — 130° C. et de 252^{atm} à — 140° C. (2).

Pour résoudre cette question, il faut se demander d'abord si M. Pictet a réalisé en effet des températures aussi basses. Une réponse directe est impossible, comme je l'ai déjà fait observer ailleurs (3). Mais j'ai essayé de m'en rendre compte par la voie directe suivante :

En prenant pour point de départ les résultats d'expériences sur l'éthylène que je n'ai pas encore publiées, on peut calculer approximativement les températures de M. Pictet à l'aide de la loi des températures correspondantes (4). D'un autre côté, on peut introduire dans l'équation des températures de M. Pictet d'autres valeurs plus probables des constantes qui s'y trouvent. Les deux voies conduisent à ce résultat, que M. Pictet a obtenu dans la partie froide de l'appareil la température de — 120° à — 130° C.

Maintenant, si l'on tient compte de ce que, conformément à mes déterminations (5), la température critique de l'oxygène est à peu près — 113° C. et la pression critique

---

(1) DUMAS, *Comptes rendus*, t. XCVII, p. 168; 1883.

(2) PICTET, *loc. cit.*, p. 210.

(3) WROBLEWSKI et OLSZEWSKI, ces *Annales*, 6e série, t. I, p. 126.

(4) GROSHANS, *Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXVIII, p. 112; 1849.

(5) WROBLEWSKI, *Comptes rendus*, t. XCVII, p. 309-310; 1883.

correspondante de 50^{atm}, on ne peut pas douter qu'au commencement de chaque expérience de M. Pictet, tant que la pression était de 470^{atm}, l'oxygène dans la partie refroidie de l'appareil se trouvait à l'état d'un liquide statique.

La connaissance de la densité de l'oxygène liquide permet d'effectuer dans le sens inverse le calcul de M. Offret. Ce calcul ne peut pas être rigoureusement exact, mais il fournit toutefois un contrôle approximatif. Dans l'appareil de M. Pictet il y avait 274^{gr}, 12 d'oxygène. Le volume du tube refroidi a été d'après M. Offret de 45^{cc},5, celui de l'obus réchauffé 967^{cc},5. Si l'on remplit le tube avec de l'oxygène liquide de densité 0,89, il reste encore 233^{gr},2 d'oxygène contenu dans l'obus; et en supposant que dans ce cas les lois de Mariotte et de Gay-Lussac soient applicables, ce gaz à la température de 485° C. doit exercer la pression de 467^{atm},9. M. Pictet a observé 470^{atm}.

Donc, jusqu'à ce point, toutes les conséquences que M. Pictet a tirées de ses expériences seraient vraies et l'on ne peut lui contester d'avoir liquéfié l'oxygène à l'état statique. Si pour ses cinq expériences M. Pictet ne s'était pas servi toujours de la même quantité d'oxygène, évidemment trop grande pour son appareil, il aurait pu constater que la tension maxima de la vapeur d'oxygène à ces températures est de beaucoup inférieure aux pressions indiquées ci-dessus. Malheureusement, à partir du moment où l'on ouvre le robinet de l'appareil pour la première fois, tout calcul devient impossible; aussi je suis obligé de regarder comme inexacte sa conséquence relative à la tension maxima de vapeur de l'oxygène liquide, cette conséquence étant en désaccord complet avec les faits observés directement.

LES RELATIONS ENTRE LES PLANTES ET L'AZOTE DE LEUR NOURRITURE;

PAR M. W.-O. ATWATER.

Pendant les sept dernières années, une série d'expériences agricoles coopératives, avec emploi d'engrais chimiques, fut entreprise par des collèges, des stations et des fermiers, dans vingt-neuf États des États-Unis et dans plusieurs provinces de l'Amérique anglaise. On appliquait différents agents chimiques sur des parcelles de terre longues, étroites et parallèles, chacune de 4 ou 2 ares ($\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{20}$ d'acre), quelques-unes restant sans engrais. On cultivait ces parcelles uniformément avec une ou plusieurs espèces de plantes. Les expériences ont été dirigées d'après un programme proposé par moi. Trois cents comptes rendus environ, renfermant des détails quant au sol, à la culture, au climat, à la saison, à la quantité et à la qualité de la récolte, m'ont été transmis. Nous avons ainsi les résultats d'un système uniforme d'expérimentation avec différentes plantes et dans diverses circonstances; et cela, dans presque toutes les régions de l'Amérique du Nord où l'épuisement du sol a rendu nécessaire une fertilisation artificielle.

Les expériences ont été de deux sortes : les premières ou « expériences générales », plus simples et destinées à mettre en évidence les défauts de chaque sol et les effets des éléments nutritifs sur la production des diverses plantes; les autres ou « expériences spéciales », plus compliquées, ayant pour but la comparaison de l'influence des composés azotés et non azotés, et, par conséquent, l'appréciation de l'aptitude des plantes différentes à faire des emprunts d'azote aux sources naturelles.

Je me borne, dans cet écrit, a exposer les résultats obtenus relativement à l'azote.

Les questions posées sont celles-ci :

1° Comment les plantes expérimentées réussissent-elles avec les engrais minéraux, sous les formes de superphosphate et de sels de potasse?

2° Comment sont-elles influencées par l'azote, appliqué sous différentes formes et diverses proportions, associé aux engrais minéraux?

3° Enfin, quelles sont les conclusions à tirer quant au pouvoir des plantes de se procurer elles-mêmes l'azote du sol ou de l'air?

Le plan des expériences spéciales, à la suite de quelques petits changements suggérés par l'expérience, a pris la forme suivante :

Éléments fertilisateurs. — L'acide phosphorique est employé à l'état de superphosphate de chaux au taux de (300 livres anglaises par acre) 336^{kg}, soit 54^{kg} d'acide phosphorique, P^2O^5, par hectare, et la potasse à l'état de chlorure de potassium (chlorkalium de Stassfurth) au taux de 168^{kg}, équivalent à 84^{kg} de potasse, K^2O, par hectare. Le mélange de superphosphate et de chlorure de potassium est appelé *engrais minéral.*

Formes et quantités de l'azote. — L'azote est employé à l'état d'acide nitrique, dans le nitrate de soude, d'ammoniaque, dans le sulfate d'ammoniaque et d'azote organique, dans le sang desséché. Sous chacune de ces trois formes, il est employé en trois quantités différentes, savoir, au taux de 27^{kg}, de 54^{kg} et de 81^{kg} par hectare.

Arrangement des engrais et des parcelles. — Les trois ingrédients sont appliqués comme suit : le n° 6 (superphosphate et chlorure de potassium), appelé *engrais minéral,* est employé avec l'azote dans les numéros 7-15. Le même mélange sans azote est répété entre les groupes III et IV, entre IV et V, et après V.

Engrais partiels.

Groupes.	Numéros.		
I.	1-3....	Chacun séparément.	Azote à l'état de nitrate de soude
II.	4-6....	Par paire.	

Engrais minéraux avec azote.

Groupes.	Numéros.		
III.	7-9....	Azote à l'état d'acide nitrique.	Chaque groupe renfermant l'azote au taux de 27, de 54 de 81 kg par hectare
IV.	10-12...	» d'ammoniaque.	
V.	13-15...	» d'azote organique.	

Les expériences générales contiennent 8 numéros : 1-7 sont les mêmes que 1-7 des expériences spéciales ci-dessous, sauf que le nitrate de soude du n° 7 et le chlorure de potassium des nos 3, 5, 6 et 7 sont employés en des quantités qui fournissent 36kg d'azote et 112kg de potasse par hectare; le n° 8 consiste en sulfate de chaux, au taux de 225kg par hectare.

Dans quelques cas, les expériences ont été répétées pendant plusieurs années consécutives, avec les mêmes engrais sur les mêmes parcelles; dans d'autres cas, elles n'ont été poursuivies que pendant une ou deux années. Un grand nombre d'expériences ont souffert du mauvais temps, des inégalités du sol et des accidents auxquels les expériences agricoles sont toujours sujettes, de sorte que je me suis vu forcé de les abandonner; les autres, au nombre de 145, ont été réservées comme sujets d'un examen particulier.

Maïs et pommes de terre avec et sans azote.

1° En général, le maïs a fort bien réussi avec les engrais minéraux, et n'a tiré que très peu de parti de l'azote, ainsi qu'on peut le constater dans les chiffres suivants, où 1 bijt de maïs (grain) avec paille et racines est estimé comme contenant $1^{kg}\frac{2}{3}$ d'azote.

Résultats moyens sur le maïs. — Produit par hectare.

80 expériences générales (1).	Maïs.	Azote.
	hlit	kg
Engrais minéraux	38,3	63,8
» » + 36kg (ou 27kg) d'azote	42,1	70,2
18 expériences spéciales.		
Engrais minéraux	38,7	64,5
» » + 27kg d'azote	42,8	71,3
» » + 54 »	43,5	72,5
» » + 81 »	44,6	74,4

2° Les seules expériences spéciales dans lesquelles le maïs ait largement répondu à l'emploi de l'azote sont celles de M. Newton, de Durham, Connecticut, qui, pendant deux années consécutives, en a fait deux sur deux portions de même champ. Dans ces expériences, le produit du maïs a été, presque chaque fois, exactement proportionnel à la quantité d'azote employée.

3° Dans des cas nombreux, l'azote a été positivement nuisible. Dans deux expériences faites par M. M. Mead, Superintendent of Agricultural Affairs de Vermont, et le professeur Thorne, du Collège agricole d'Ohio, l'une pendant la saison froide et humide, l'autre pendant la saison sèche et chaude, l'azote a diminué le produit du maïs, presque sans exception. Dans une série faite par M. le professeur Sanborn, du Collège agricole de New-Hampshire, l'azote (appliqué seulement à l'état de sulfate d'ammoniaque) a notablement élevé la récolte du maïs pendant la première année. Pendant la deuxième, l'azote était presque sans effet; l'année suivante, le maïs avait diminué; la quatrième, il était complètement ruiné par chaque application d'azote. Cette influence nuisible est d'autant plus difficile à expliquer que le temps a été favorable, que

(1) Renfermant les nos 6 et 7 des expériences spéciales.

la récolte avec engrais minéral avait augmenté d'année en année, et que les pommes de terre, cultivées de la même manière, à côté du maïs, avaient augmenté par suite de l'emploi du même sulfate d'ammoniaque.

L'augmentation moyenne, par hectare, du maïs et de son azote, et pour chaque quantité d'azote dans l'engrais, a été :

Nombre des essais.	Azote employé.	Augmentation moyenne. Maïs.	Azote.
	kg	hlit	kg
104 (1)....	36 ou 27 (1)	3,9	6,5
76.....	54	4,8	8,0
42.....	81	5,9	9,9

Nous pouvons calculer les résultats financiers en envisageant l'azote comme couvrant ses frais, lorsqu'il produit une augmentation d'une valeur égale ou supérieure au prix de l'engrais azoté :

Nombre des essais.	Azote employé par hectare.	Prix par hectare.	La valeur d'augmentation du maïs a couvert les frais de l'azote dans	La valeur d'augmentation du maïs n'a pas couvert les frais de l'azote dans	La perte moyenne par hectare a été de
	kg	fr			fr
104	(1) 36	(1) 91,65	23 essais.	81 essais.	(1) 56,40
76	54	137,50	13 »	63 »	84,50
42	81	206,25	4 »	38 »	140,50

Les expériences sur les pommes de terre sont moins nombreuses. Leurs résultats peuvent être résumés comme il suit :

1° Avec les engrais minéraux sans azote, le produit des pommes de terre a été modéré, tandis que l'azote et les en-

(1) Renfermant les expériences générales à 36kg et les spéciales à 27kg.
(2) Ou avec 27kg, au prix de 68fr,75, avec une perte moyenne de 32fr,50.

grais minéraux ensemble ont donné des récoltes assez considérables, ainsi que le montrent les chiffres suivants, où l'hectolitre de pommes de terre avec paille et racines est estimé comme contenant $0^{kg},375$ d'azote.

Résultats moyens sur les pommes de terre. — Produit par hectare.

25 expériences générales.	Pommes de terre.	Azote.
	hlit	kg
Engrais minéraux.....	117,7	44,1
» » + 36^{kg} (ou 27^{kg}) d'azote....	132,9	49,8
4 expériences spéciales.		
Engrais minéraux.....	90,6	34,0
» » + 27^{kg} d'azote.....	115,4	43,3
» » + 54 »	125,4	47,0
» » + 81 »	115,6	43,3

2° Partout où la croissance n'a pas été arrêtée par la température ou autres circonstances perturbatrices, les pommes de terre ont répondu largement à chaque mélange et à chaque quantité d'azote. L'augmentation moyenne par hectare des pommes de terre et de leur azote a été :

Nombre des essais.	Azote appliqué dans les engrais.	Augmentation moyenne.	
		Pommes de terre.	Azote.
	kg	hlit	kg
29 (1).....	36 ou 27 (1)	16,5	6,2
16.....	54	34,8	13,0
8.....	81	25,0	9,3

Effets comparatifs de l'azote sur des plantes différentes.

L'influence comparative de l'azote de l'engrais sur le maïs, les pommes de terre et l'avoine, a été étudiée dans

(1) Renfermant, nos 6 et 7, des expériences spéciales à 27^{kg} d'azote.
(2) Renfermant les expériences générales à 36^{kg} et les spéciales à 27^{kg}.

quelques séries d'expériences où les plantes ont été cultivées à côté l'une de l'autre.

Dans une série d'expériences spéciales faites par M. Bartholomew, de Putnam (Connecticut), chaque parcelle a été divisée, pendant trois années consécutives, en deux parties, l'une pour le maïs, l'autre pour les pommes de terre. Dans une série par M. Fairchild, de Middletown (Connecticut), la première année, les parcelles n'ont produit que du maïs, tandis que la seconde, chaque parcelle a été divisée en deux, l'une pour les pommes de terre, l'autre pour l'avoine. Or, voici les résultats :

Influence comparative de l'azote sur des plantes différentes, cultivées à côté l'une de l'autre et de la même manière. Produit en hectolitres par hectare.

ENGRAIS PAR HECTARE.	M. BARTHOLEMEW Moyenne des expériences de 1879 et 1880 (1).		M. FAIRCHILD. Expériences de 1880.	M. FAIRCHILD. Expériences de 1881.	
	Maïs.	Pommes de terre.	Maïs.	Pommes de terre.	Avoine.
Sans engrais	17,2	54,5	32,6	25,8	24,2
Engrais minéraux	41,3	107,1	42,8	84,2	31,2
» + Azote 27kg.	42,0	126,9	52,1	111,3	47,9
» + Azote 54kg.	43,7	143,1	58,0	127,5	51,8
» + Azote 81kg.	42,4	126,0	57,6	119,2	53,5

L'influence comparative de l'azote sur les différentes plantes peut être exprimée en prenant pour 100 les quantités obtenues avec les engrais minéraux.

(1) Laissant les résultats de 1881 qui étaient endommagés par la mauvaise saison.

Quantités des produits, les quantités avec engrais minéraux étant égales à 100.

EXPÉRIENCES GÉNÉRALES.	MAIS.	POMMES DE TERRE.	AVOINE.
Nombre des expériences.....	80	25	4
Engrais minéraux.....	100	100	100
» + Azote 36 ou 27^{kg}	110	113	137

EXPÉRIENCES SPÉCIALES.	M. BARTHOLEMEW. Expériences de 1879 et 1880		M. FAIRCHILD. Expériences			TOUTES les expériences spéciales.	
			de 1880.	de 1881.			
	Maïs.	Pommes de terre.	Maïs.	Pommes de terre	Avoine.	Maïs.	Pommes de terre.
Nombre des expériences.....	2	2	1	1	1	18	4
Engrais minéraux.....	100	100	100	100	100	100	100
» + Azote 27^{kg}..	102	119	122	132	154	111	127
» + Azote 54^{kg}...	106	134	136	151	166	112	138
» + Azote 81^{kg}...	103	118	135	142	171	115	127

En comparant l'azote appliqué dans l'engrais et celui qui a été reconnu dans le produit et en envisageant l'azote non retrouvé comme perdu, voici les chiffres des expériences sur maïs, pommes de terre et avoine.

AZOTE appliqué dans l'engrais.	MAIS.			POMMES DE TERRE.			AVOINE.		
	Nombre d'essais.	Azote recouvert.	Azote perdu.	Nombre d'essais.	Azote recouvert.	Azote perdu.	Nombre d'essais.	Azote recouvert.	Azote perdu.
36 ou 27^{kg}...	104	6,5	29,5 ou 20,5	29	6,2	29,8 ou 20,8	5	20,8	21,6 ou 12,6
54^{kg}	76	8,0	46,0	16	13,0	41,0	2	25,5	28,5
81^{kg}	42	9,9	71,1	8	9,3	71,7	2	27,8	58,2

A l'égard de l'influence comparative de l'azote fourni par des composés divers, il est impossible de constater une différence bien prononcée entre les augmentations moyennes dues à l'azote sous les formes d'acide nitrique, d'ammoniaque ou d'azote organique.

A l'égard de l'influence des éléments minéraux, on peut dire que :

1° Le produit du maïs a été notablement augmenté par la potasse souvent, et par l'acide phosphorique dans la plupart des cas.

2° Le produit des pommes de terre a été notablement augmenté par chacun des deux (acide phosphorique et potasse), dans presque chaque cas où l'influence des engrais n'a pas été troublée par un temps froid, chaud ou sec.

CONCLUSIONS.

Les résultats de ces expériences peuvent être résumés comme il suit :

1° Le maïs (1) semble s'accommoder largement des agents minéraux, et (2) faiblement de l'azote, des engrais ; il (3) posséde à un très haut degré le pouvoir de s'emparer de l'azote des sources naturelles.

2° Tandis que, dans ses rapports botaniques, le maïs se rapproche du blé, de l'avoine et des autres céréales, il semble, dans ses rapports physiologiques avec les éléments nutritifs, avoir beaucoup plus d'analogie avec les légumineuses.

3° Les pommes de terre ont été sensibles à chacun des ingrédients fertilisants, au superphosphate, aux sels de potasse et aux engrais azotés, dans presque tous les cas où le temps a été favorable. Mais surtout elles n'ont donné que des récoltes très modérées avec les engrais minéraux, tandis qu'elles ont répondu très largement à l'azote des engrais.

4° Ces expériences indiquent décidément que les pommes

de terre diffèrent du maïs; qu'elles ont moins d'aptitude à se procurer des sources naturelles, des quantités d'éléments nutritifs suffisants et surtout d'azote. Elles semblent exiger une provision plus ample de nourriture assimilable et à leur portée. Ceci pouvait trouver en partie son explication dans la différence qu'on observe entre les racines du maïs et celles des pommes de terre.

5° L'avoine (dans un plus petit nombre d'expériences) a encore été plus sensible que les pommes de terre au défaut d'azote et a mieux profité de l'azote des engrais.

RECHERCHES SUR LES ROSANILINES HOMOLOGUES;

PAR MM. ROSENSTIEHL ET GERBER.

INTRODUCTION.

Lorsque, au début de l'industrie des couleurs d'aniline, M. Coupier réussit à séparer, dans des conditions économiques, les divers hydrocarbures du goudron de houille, il ne manqua pas de constater que le nombre des alcaloïdes propres à la fabrication de la belle matière colorante rouge, connue sous le nom de *fuchsine*, est plus grand qu'on ne le pensait alors. D'après les expériences classiques de M. Hofmann, publiées en 1863, cette propriété n'appartenait qu'à deux : l'*aniline* et l'*alcaloïde* qu'on a appelé depuis *paratoluidine*. Les faits observés par M. Coupier, bien confirmés aussitôt par l'un de nous, prouvaient que l'on pouvait préparer des matières colorantes rouges analogues sans le concours de l'aniline.

Ces matières étaient-elles identiques entre elles, où isomères ou homologues? On ne faisait à cet égard que des conjectures.

L'identité était presque généralement admise, à cause de la très grande similitude de propriétés chimiques et physiques de ces matières colorantes. C'est alors que l'un de nous, dans une série de Mémoires publiés dans l'intervalle des années 1866 à 1876, mit hors de doute l'existence de plusieurs rosanilines.

Il fut prouvé que la rosaniline analysée par M. Hofmann, et qui constitue la majeure partie du produit industriel, résultait du concours de trois alcaloïdes : l'aniline, la paratoluidine et celui qui a reçu depuis le nom d'*orthotoluidine*, qui fut découvert à cette occasion; qu'outre cette rosaniline ternaire il en existe d'autres, dont l'une, l'*α-rosaniline*, résulte du concours de deux alcaloïdes, l'aniline et la paratoluidine; l'autre, la *β-rosaniline*, formée sans le concours de la paratoluidine, est obtenue par le mélange d'orthotoluidine et d'aniline.

La similitude des propriétés était si complète, que leur différence ne put être démontrée qu'en les détruisant par l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique. On put constater de la sorte que chacune des rosanilines différentes reproduisait les alcaloïdes qui avaient servi à sa préparation.

Ces diverses rosanilines, ayant même composition centésimale très sensiblement, furent considérées comme isomères, comme le sont aussi les deux toluidines qui entrent dans leur molécule, conclusion qui était d'ailleurs d'accord avec les idées alors régnantes sur la constitution de la rosaniline.

Cependant cette constitution, qui en faisait des triamines secondaires,

$$Az^3 \left\{ \begin{array}{l} C^6H^5 \\ C^7H^6\alpha \\ C^7H^6\beta \\ H^3 \end{array} \right. H^2O,$$

n'était pas en accord avec tous les faits connus, notamment

elle ne permettait pas de se rendre un compte très clair de la transformation en aurine ou acide rosolique, réalisée par MM. Caro et Wanklyn, lequel acide paraissait identique avec la matière colorante préparée par MM. Kolb et Schmitt à l'aide du phénol et de l'acide oxalique.

C'est en étudiant le diazodérivé de la leucaniline de M. Hofmann, qui est de la rosaniline moins de l'oxygène,

$$\underbrace{C^{20}H^{21}AzO}_{\text{Rosaniline.}},\quad \underbrace{C^{20}H^{21}Az}_{\text{Leucaniline.}},$$

que MM. Émile et Otto Fischer furent conduits à préparer, d'après la méthode de Griess, un hydrocarbure correspondant à la leucaniline qui apparut comme le dérivé triamidé de ce carbure. Ce dernier, répondant à la formule $C^{20}H^{18}$, était un corps nouveau, identique avec aucun carbure connu, et qui, jusqu'à ce jonr, n'a pas encore été obtenu par synthèse directe.

Sa découverte ne paraissait pas avoir avancé la question de beaucoup, quand ces auteurs eurent l'idée de refaire le même travail, non plus avec la rosaniline ordinaire, mais avec celle qui résulte du concours de l'aniline et de la paratoluidine.

Ils obtinrent ainsi un hydrocarbure totalement différent du précédent, et identique avec le triphénylméthane, découvert sept années auparavant par MM. Kekulé et Franchimont. Il leur fut dès lors possible, en partant du triphénylméthane fait par synthèse, de remonter à la leucaniline et de celle-ci à la rosaniline, contrôlant, selon les bonnes règles de la méthode expérimentale, le résultat analytique par les preuves synthétiques, et démontrant d'une manière indubitable que la rosaniline est un alcool aromatique tertiaire dérivé du triphénylméthane triamidé.

Un autre résultat important acquis par ce travail fut de donner la certitude que la rosaniline α, préparée avec deux alcaloïdes seulement, est non pas l'isomère, mais l'homo-

logue inférieur de la rosaniline ordinaire, et qu'elle résulte, à l'inverse de ce que l'on admettait d'après M. Hofmann, non du concours de 2^{mol} de toluidine et de 1^{mol} d'aniline, mais de 2^{mol} d'aniline et de 1^{mol} de toluidine.

L'existence de rosanilines homologues fut de la sorte mise hors de doute, ce qui était parfaitement conciliable avec les conclusions du premier travail de l'un de nous, conclusions que nous avons déjà reproduites en substance; mais il y avait un point important qui demandait à être examiné à nouveau ; le voici :

La discussion de la formule développée de la rosaniline, constituée, ainsi que MM. Émile et Otto Fischer l'ont prouvé, montre que l'action de l'acide iodhydrique peut décomposer les rosanilines en alcaloïdes, qui ne sont pas nécessairement les mêmes que ceux qui ont servi à leur production ; il en résulte que, si deux rosanilines donnent par leur hydrogénation des alcaloïdes différents, on a bien le droit de conclure qu'elles sont différentes ; mais que dans le cas où elles donnent les mêmes alcaloïdes, elles ne sont pas nécessairement identiques. En d'autres termes, que le nombre de rosanilines, soit isomères, soit homologues, pouvait être plus grand que ne l'avait conclu l'un de nous.

Un autre point encore demandait à être étudié à nouveau : c'est le véritable rôle de l'orthotoluidine dans la formation des rosanilines.

Les faits recueillis à une autre époque l'avaient présentée comme pouvant à la fois remplacer la paratoluidine et l'aniline.

Or nous avions eu l'occasion de manier de grandes quantités d'orthotoluidine préparée dans un but industriel, et, nous étant proposé d'étudier les dérivés phénylés des diverses rosanilines, nous avons éprouvé quelque difficulté à préparer la rosaniline β en grande quantité. Il y avait là aussi quelque chose à éclaircir.

Dans son travail déjà cité, l'un de nous, envisageant le rôle de la xylidine, a fait remarquer que le procédé de séparation qu'il avait employé et ses méthodes d'analyse n'excluaient pas la présence de cet alcaloïde, et il dit expressément : « Si la xylidine avait existé dans les mélanges d'alcaloïdes que j'ai étudiés, sa présence a pu passer inaperçue (1) ».

La xylidine à cette époque était encore un alcaloïde rare ; mais, depuis, les progrès de la science et ceux de l'industrie chimique, qui se provoquent toujours mutuellement, ont fait connaître mieux la xylidine, et elle est devenue l'objet d'une fabrication régulière. Il nous a paru que le moment était venu de reprendre une partie du travail à ces différents points de vue. C'est le résultat de nos nouvelles expériences (2) que nous exposerons dans le présent Mémoire.

Le plan que nous avons adopté se dégage tout naturellement de ce qui précède : préparer avec les alcaloïdes aussi purs que possible les diverses rosanilines ; renoncer, pour les différencier, à l'emploi de l'acide iodhydrique, dont les indications ne sont pas sûres, et mettre à profit le moyen nouveau mis à notre portée par la découverte de MM. Émile et Otto Fischer, en transformant les rosanilines en hydrocarbures ; comparer entre elles les propriétés de ces carbures, et conclure de leur identité ou de leur homologie à l'identité ou à l'homologie des rosanilines correspondantes.

Par la discussion des faits observés, supputer le nombre de rosanilines isomères et homologues possibles, de manière à circonscrire le champ assigné à cette classe de

(1) *Thèse de Chimie*, 1871, p. 62, et *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 249.

(2) Le résumé a été publié dans les *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1319, et t. XCV, p. 238.

corps et compléter, par cet ensemble de faits et de discussions, le Travail publié autrefois par l'un de nous.

La principale difficulté de cette étude, c'est la quantité considérable de matière première qu'il faut mettre en œuvre pour arriver à un résultat concluant. On sait, en effet, que la réaction chimique qui donne naissance à la fuchsine est loin d'être simple et nette. En employant comme oxydant l'acide arsénique, procédé industriel dont l'usage nous est familier, la moitié du poids des alcaloïdes mis en œuvre échappe à la transformation. La seconde moitié seule entre en réaction. De cette portion les deux tiers se convertissent en matières insolubles dans l'eau, sans aucun intérêt pour nos recherches et dont la nature chimique n'est pas bien connue. Un tiers seulement, c'est-à-dire la sixième partie du poids total des amines mis en ouvrage, se transforme en matières colorantes solubles dans l'eau. Celles-ci sont un mélange.

A côté de la fuchsine, produit principal, il y a des matières colorantes jaunes et des matières colorantes violettes difficiles à séparer. Il y a, en outre, des sels d'alcaloïdes échappés à la réaction de l'arsenic.

Des recristallisations dans l'eau acidulée ou non, salée ou non, ne sont que des moyens fort imparfaits.

Nous décrirons ici la marche à suivre, pour n'avoir pas à y revenir plus tard, nous réservant seulement d'indiquer pour chaque rosaniline les modifications que nous avons cru devoir faire à cette marche générale, dans chaque cas particulier.

La fuchsine obtenue par une première dissolution dans l'eau, d'où elle a été reprécipitée par du chlorure de sodium et un peu d'acide chlorhydrique, est transformée en base par l'action à chaud de la soude caustique.

Cette base est mélangée humide à du sable, séchée et pulvérisée; on épuise ce mélange par l'éther ou la benzine, qui enlèvent les amines non transformées, les ma-

tières colorantes jaunes et d'autres impuretés, mais dissolvent aussi des quantités de rosaniline d'autant plus grandes qu'elles appartiennent à un terme plus élevé de la série. Après ce traitement, on peut éloigner partiellement la matière violette en dissolvant le tout dans un excès d'acide chlorhydrique concentré saturé de sel marin. La matière violette reste avec le sable, la rosaniline se dissout. Le chlorhydrate acide est alors saturé par le carbonate de soude, qui précipite le chlorhydrate neutre, lequel est soumis à une série de cristallisations fractionnées. Pour reconnaître le terme de la purification, on fait simultanément un essai de teinture et une détermination de solubilité dans l'eau. L'un et l'autre se contrôlent.

Si les liquides mères et les cristaux donnent le même résultat aux deux épreuves, on peut considérer la fuchsine comme pure.

Par l'ensemble de ces opérations, on sacrifie au moins la moitié du produit.

La fuchsine est alors transformée en leucaniline, puis en hydrocarbure par la méthode de Griess, telle que MM. Émile et Otto Fischer l'ont adaptée à cette classe de corps. Cette transformation ne se fait pas nettement. 1^{kg} de chlorhydrate de rosaniline ne donne guère que 300^{gr} à 400^{gr} de leucaniline bien cristallisée, qui produisent à leur tour 60^{gr} de carbure brut.

Les purifications, telles que la distillation et les recristallisations, causent de nouvelles pertes, et si 1^{kg} de fuchsine donne 15^{gr} à 20^{gr} de carbure propre à l'analyse, on peut se déclarer satisfait; cela ne représente guère que 1 pour 100 de carbure brut, du poids total des alcaloïdes mis en œuvre.

On comprend que, dans ces conditions, nous ayons été limités dans le nombre des rosanilines que nous pouvions transformer en hydrocarbures.

Il n'y en a guère que quatre que nous ayons étudiées ces quatre dérivent des alcaloïdes suivants :

Aniline,
Paratoluidine,
Orthotoluidine,
α-métaxylidine,

que l'on peut se procurer en purifiant les alcaloïdes dérivés de la benzine, du toluène et du xylène qui se trouvent dans le commerce.

Indépendamment de ces quatre amines, que nous avons obtenus dans un état de pureté aussi grand que le permettent actuellement les ressources de la Chimie, nous en avons préparé un certain nombre d'autres dans le but de déterminer leur aptitude à former des rosanilines.

Ce sont :

La métatoluidine;
La γ-métaxylidine;
La β-métaxylidine;
La mésidine.

La difficulté de se procurer ces corps en grande quantité s'oppose pour le moment à la préparation des carbures correspondant aux rosanilines que l'on peut en obtenir. Dans la préparation de ces matières premières, des rosanilines et des hydrocarbures qui en dérivent, nous avons été aidés avec beaucoup d'habileté par M. Joseph Kœchlin; nous saisissons avec empressement cette occasion pour le remercier de son concours intelligent et dévoué.

Nous avons divisé notre Travail en trois Parties :

1° Préparation des rosanilines et des hydrocarbures correspondants;

2° Conditions de formation des rosanilines;

3° Évaluation du nombre probable des rosanilines homologues ou isomères.

I.

PRÉPARATION DES ROSANILINES ET DES HYDROCARBURES CORRESPONDANTS.

Nous n'avons pas à décrire ici la rosaniline renfermant 19 atomes de carbone, que l'on prépare avec un mélange d'aniline et de paratoluidine, et que MM. Emile et Otto Fischer appelent *pararosaniline,* bien improprement du reste, car toutes les rosanilines sont des *paradérivés,* ainsi que nous le montrons plus loin.

Nous n'avons pas davantage à décrire la rosaniline ordinaire, renfermant 20 atomes de carbone, que l'on obtient avec un mélange d'aniline, d'orthotoluidine et de paratoluidine; elles sont bien connues et MM. Emile et Otto Fischer en ont préparé les hydrocarbures.

Nous n'étudierons que les rosanilines qui résultent des mélanges suivants :

α-métaxylidine et aniline,
paratoluidine et orthotoluidine,
α-métaxylidine et orthotoluidine.

α-MÉTAXYLIDINE ET ANILINE.

Historique. — En 1869 (¹), M. Hofmann observa la formation d'une matière colorante analogue à la fuchsine en oxydant un mélange d'aniline et de xylidine.

Il fut d'abord porté à la considérer comme un homologue supérieur de la rosaniline résultant de l'oxydation de 2^{mol} de xylidine et de 1^{mol} d'aniline, conformément à ce qu'il avait observé avec la rosaniline, qui dérive de 2^{mol} de toluidine et de 1^{mol} d'aniline. Il considéra donc comme probable la formule

$$C^{22}H^{25}Az^{3}O.$$

(¹) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 377.

Dans une Note ultérieure toutefois (1875) (1), M. Hofmann dit qu'après avoir soumis à plusieurs reprises ces matières colorantes (obtenues avec de la xylidine et aussi avec de la cumidine) à divers essais, il a dû reconnaître qu'elles ressemblent tellement à la rosaniline ordinaire, dans toutes les propriétés et même dans leur composition élémentaire, qu'il est disposé à admettre que l'oxydation d'amines plus complexes que la toluidine a pour effet de brûler un ou plusieurs groupes CH^3, de sorte que finalement il se forme toujours une seule et même matière colorante.

Il conclut en disant : « La composition de corps dont la molécule est si complexe varie si peu de l'un à l'autre que, pour prouver définitivement par l'expérience leur identité, on rencontrera de très grandes difficultés; il paraît donc plus convenable de ne pas conclure pour le moment. » (*Loc. cit.*, t. VIII, p. 61).

La transformation de cette fuchsine en hydrocarbure nous a permis de résoudre cette question.

Préparation du rouge de xylidine et d'aniline.

$3^{kg},500$ d'α-métaxylidine,
6,500 d'aniline,
16 d'acide arsénique à 75° B.

Ont été chauffés à 200° en observant les précautions usitées dans la préparation de la rosaniline.

La décoction de la masse brute est faite avec 500^{lit} d'eau. Le poids de la matière colorante soluble dans l'eau et précipitée par le sel est de $3^{kg},370$.

Après purification, la matière présente tous les *caractères* de la *rosaniline ordinaire*.

(1) *Loc. cit.*, t. VIII, p. 61.

Solubilité du chlorhydrate dans l'eau.

	Rosaniline	
	ordinaire.	de la xylidine.
1^{kg} d'eau dissout. . . .	2^{gr},65	2^{gr},63

Leucaniline. — 700^{gr} de chlorhydrate purifié sont traités en solution aqueuse par l'étain et l'acide chlorhydrique à chaud; en quelques heures la réduction est terminée. On sature avec du sel marin qui déplace, de sa dissolution, le chlorhydrate de leucaniline.

Après refroidissement, la masse est recueillie sur filtre, lavée, exprimée fortement, redissoute dans 10^{lit} d'eau chaude, et traitée par un courant d'hydrogène sulfuré.

La dissolution privée d'étain est étendue à 180^{lit} et additionnée de 7^{kg} d'ammoniaque. Obtenu dans une si grande quantité d'eau, le précipité est facile à laver; si l'on opérait avec une dissolution plus concentrée, il serait aggloméré, il retiendrait opiniâtrément du chlorure.

Le précipité bien lavé est redissous dans l'alcool chaud auquel on ajoute peu à peu de l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'il se produise un trouble permanent. Alors on abandonne au refroidissement, et la leucaniline se sépare bien cristallisée. On a obtenu ainsi d'une première cristallisation, et en partant de 700^{gr} de fuchsine, 240^{gr} d'une très belle leucaniline.

A l'état de pureté cette substance ne se distingue par aucun de ses caractères de la leucaniline qui dérive de la rosaniline ordinaire; sa composition centésimale est aussi la même.

		Calcul.	
	Analyse.	$C^{20}H^{21}Az^3$.	$C^{22}H^{25}Az^3$.
C.	79,04	79,20	79,76
H.	7,13	7	7,56

Cette composition correspond à la formule $C^{20}H^{21}Az^3$.

L'hydrocarbure. — Pour sa préparation on a suivi la marche indiquée par MM. E. et O. Fischer (1).

Le rendement est bien celui indiqué par ces auteurs; 200^{gr} de leucaniline ont produit 40^{gr} de carbure. Contrairement à ce que l'on observe avec le carbure correspondant à la rosaniline ordinaire, imprégné d'une masse huileuse, qui occasionne de grandes pertes à la purification, notre hydrocarbure a cristallisé rapidement et présenté un point de fusion constant après la première cristallisation dans l'alcool. Il fond à 59°,5, il a donc le même point de fusion que celui obtenu par MM. Fischer avec la rosaniline ordinaire.

Son point d'ébullition, ainsi que celui de ses homologues supérieurs, est situé au delà de la température où le thermomètre ordinaire à mercure donne des indications précises.

Nous n'aurions pu le déterminer avec précision, si M. Friedel n'avait mis gracieusement son laboratoire, à l'École des Mines, à notre disposition; M. Crafts a bien voulu faire cette détermination avec nous, à l'aide de son excellent thermomètre à air.

Ce carbure distille entièrement entre 353° et 354°,7C. à la pression de 774^{mm}.

Voici sa composition centésimale :

		Calcul pour	
	Analyse.	$C^{20}H^{18}$.	$C^{22}H^{22}$.
C.....	93,15	93,02	92,3
H.....	7,01	6,98	7,70

Elle correspond à la formule $C^{20}H^{18}$.

Dans toute sa manière d'être ce carbure se comporte comme celui obtenu de la rosaniline ordinaire par

(1) *Annalen der Chemie*, t. CXCIV, p. 270.

MM. Fischer, et que nous avons préparé pour pouvoir faire la comparaison.

Tous ces faits ne laissent aucun doute sur la nature de la matière colorante rouge dérivant du mélange de xylidine et d'aniline.

Pour comprendre sa formation, il n'est nullement nécessaire, ainsi que le pensait M. Hofmann en 1875, d'admettre que CH^3 de la xylidine soit brûlé; tant que l'on se représentait la rosaniline comme formée de 2^{mol} de xylidine et de 1^{mol} d'aniline, cette manière de voir s'imposait, étant donnée l'identité du résultat final; mais, aujourd'hui que l'on sait que la rosaniline α, le premier terme de la série, résulte de 2^{mol} d'aniline et de 1^{mol} de paratoluidine, on n'a aucune peine à formuler l'équation qui figure la transformation d'un mélange de xylidine et d'aniline en rosaniline ne contenant que 20 atomes de carbone,

$$2C^6H^7Az + C^8H^{11}Az + O^3 = 2H^2O + C^{20}H^{21}Az^3O,$$

c'est-à-dire qu'avec deux amines dans ce cas on a pu obtenir le même corps que l'on fait d'habitude avec trois amines différentes dont deux sont isomères.

L'identité des deux matières colorantes rouges ainsi établie, on peut en tirer les conclusions suivantes :

1° Des deux groupes CH^3 que l'α-métaxylidine

$$\underset{}{C^6H^4}, \underbrace{CH^3}_{1}, \underbrace{CH^3}_{3}\ \underbrace{AzH^2}_{4}$$

renferme, l'un joue le rôle de la paratoluidine

$$\underset{}{C^6H^4}\underbrace{(CH^3)}_{1}\underbrace{(AzH^2)}_{4},$$

c'est-à-dire qu'il fournit le carbone du méthane; l'autre tient dans la molécule finale la place de celui de l'orthotoluidine C^6H^4, $\underbrace{(CH^3)}_{1}\underbrace{(AzH^2)}_{2}$.

2° La constitution du carbure d'où dérive aussi la rosaniline ordinaire se déduit de ces mêmes faits; ce carbure étant identique avec celui que nous avons préparé avec la rosaniline dérivée de l'α-métaxylidine et qui contient nécessairement son CH^3 dans la situation *méta*, par rapport au carbone du méthane, est donc le *métatolyldiphénylméthane*.

ROUGE DE TOLUÈNE.

Historique. — Le *rouge de toluène* a été obtenu en 1866 par M. Coupier (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXVI, p. 259; 25 avril 1866), en traitant l'alcaloïde, dérivé du *toluène pur*, par le procédé à l'acide arsénique.

La formation de matière colorante rouge, dans ces conditions, était un fait nouveau et très intéressant, car il était en contradiction avec ce que l'on savait à cette époque, par les expériences de M. Hofmann, sur les conditions de formation du rouge d'aniline; ces conditions sont, on se le rappelle, le concours simultané d'aniline et de toluidine.

L'observation de M. Coupier méritait d'autant plus d'attention qu'elle était le résultat d'un travail exécuté dans des conditions industrielles sur de grandes quantités de matières, et avec des hydrocarbures offrant tous les caractères d'une parfaite pureté. M. Coupier, certain d'avoir préparé sa toluidine avec un toluène pur, entièrement privé de benzine, était en droit de conclure que le rouge obtenu par lui devait être *parfaitement distinct de celui que l'on ne peut obtenir qu'avec le mélange d'aniline et de toluidine*. Son mode de formation étant autre, ses propriétés étant différentes, il lui donna le nom de *rouge de toluène*.

L'un de nous, chargé par la Société industrielle de Mulhouse d'examiner ces faits, constata d'abord que la

toluidine préparée par M. Coupier avec le toluène pur, au lieu d'être solide et de fondre à 45°C., caractères qui appartiennent à la seule toluidine alors connue, était liquide; que cet alcaloïde renfermait néanmoins une forte proportion de toluidine cristallisable, et que le restant était une matière huileuse, gardant sa forme liquide, même à une très basse température.

Son point d'ébullition constant, de 198°C., excluait d'ailleurs la possibilité de la présence d'aniline.

D'autre part, il fut prouvé par une série d'essais méthodiques qu'aucun mélange de toluidine cristallisable et d'aniline ne valait, au point de vue de la production du rouge, cette toluidine liquide de M. Coupier.

Il conclut donc avec M. Coupier : « Eu égard aux matières premières employées, le rouge obtenu avec l'aniline et la toluidine cristallisées pures n'est pas le même que celui fait avec la toluidine liquide. Ce dernier doit avoir une composition différente, en un mot, il doit être une matière nouvelle... ». L'aniline commerciale, qui contient l'aniline pure, la toluidine cristallisable, doit aussi contenir la toluidine liquide; par conséquent, les rouges que l'on en obtient sont forcément un mélange de deux rouges; l'un produit par l'aniline pure et la toluidine cristallisable : c'est un sel de rosaniline; le second, produit par la toluidine liquide : c'est celui que M. Coupier appelle *rouge de toluène*, et avec raison, car le produit qui lui donne naissance n'est pas le corps que les chimistes appellent *toluidine* (1).

C'est à cette occasion que fut découverte l'orthotoluidine, et l'on sut ainsi que le « rouge de toluène » de M. Coupier était le résultat de l'oxydation d'un mélange de paratoluidine et d'orthotoluidine, mode de formation

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXVI, p. 272 (20 mai 1866).

qui offre la plus grande analogie avec celui de la rosaniline α, qui résulte du mélange de paratoluidine et d'aniline.

Comparant alors les propriétés du rouge de toluène à celles de la rosaniline, il constata, au milieu des plus grandes ressemblances, deux caractères distinctifs : la rosaniline était insoluble dans l'éther, la base du rouge de toluène s'y dissolvait un peu; les chlorhydrates différaient également par leur solubilité. Le litre d'eau ne dissout que 2^{gr} ou 3^{gr} de sel de rosaniline, tandis qu'il en dissout à peu près le double de rouge de toluène (1).

L'analyse élémentaire aussi parut engager à considérer le rouge de toluène comme un homologue supérieur de la rosaniline; mais, dans cette question délicate, il y avait encore trop d'inconnu pour que cette conclusion pût se dégager indubitablement des faits connus alors.

En faisant l'analyse immédiate du rouge de toluène pour laquelle les faibles caractères distinctifs furent utilisés, l'auteur du Mémoire que nous analysons vit ces caractères s'affaiblir à mesure qu'avançait le travail de fractionnement par cristallisations successives. Tandis que des matières plus solubles et plus riches en carbone s'accumulaient dans les eaux mères, le produit cristallisé accusait une solubilité dans l'eau qui se rapprochait de plus en plus de celui du chlorhydrate de rosaniline.

La solubilité de la base dans l'éther devint moindre à mesure qu'avançaient les purifications, et il en conclut que le rouge de toluène contenait de la rosaniline ordinaire, mélangée à un homologue supérieur qu'il ne put ni isoler ni caractériser (*loc. cit.*, p. 198-209).

L'action de l'acide iodhydrique sur le rouge de toluène vint confirmer ces résultats.

Ce mode de réduction énergique, que venait alors d'em-

(1) *Thèse de Chimie* présentée à la Faculté des Sciences de Lyon, 1871, p. 118 (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VIII, p. 197).

ployer M. Berthelot avec grand succès, avait permis de reconnaître une différence fondamentale entre la rosaniline α, formée par le concours de l'aniline et de la toluidine cristallisée, qui, sous l'influence de l'action hydrogénante, s'était dédoublée en aniline et en toluidine cristallisée; et la rosaniline $\alpha\beta$ ou rosaniline commerciale, obtenue avec un mélange d'aniline et de deux toluidines isomères, qui de même avait reproduit les trois alcaloïdes qui avaient servi à sa production.

Le rouge de toluène soumis à la même épreuve produisit les deux toluidines, ce que l'on pouvait prévoir; mais, en outre, les produits de l'hydrogénation renfermaient de notables quantités d'aniline. En un mot, le rouge de toluène avait donné les mêmes alcaloïdes que la rosaniline ordinaire. Si le rouge de toluène ne s'était dédoublé qu'en ortho et en paratoluidine, il eût été permis d'en conclure qu'elle est l'homologue supérieur de la rosaniline.

Mais la présence de l'aniline, dans l'état de la question, ne pouvait être interprétée qu'en admettant l'identité de ce produit extrait du rouge de toluène avec la rosaniline ordinaire. A l'exemple de M. Hofmann, l'auteur s'expliqua cette identité en pensant que l'orthotoluidine pouvait perdre, sous l'influence oxydante de l'acide arsénique, son groupe CH^3 pour se transformer en aniline.

Les travaux de MM. Émile et Otto Fischer, sur la constitution de la rosaniline, montrent qu'une autre interprétation est possible, ainsi que cela résulte de l'examen de la formule développée du rouge de toluène considéré comme homologue supérieur de la rosaniline, renfermant 21 atomes de carbone et résultant du concours de 3 molécules de toluidine. Voici cette formule :

$$\begin{array}{c} C^6H^3(CH^3)AzH^2 \\ | \\ C^6H^4(AzH^2)-C-C^6H^3(CH^3)AzH^3 \\ | \\ OH \end{array}$$

L'hydrogène, en se fixant sur cette molécule, peut, en en détachant le groupe $C^6H^4AzH^2$, le transformer en aniline pour la même raison pour laquelle, en se fixant sur le groupe $C^6H^3(CH^3)AzH^2$, il peut donner naissance à de la toluidine.

Cette discussion montre que l'on ne peut plus aujourd'hui attacher la même valeur aux résultats de l'action de l'acide iodhydrique; en effet, deux rosanilines différentes peuvent donner par hydrogénation les mêmes alcaloïdes, et il nous a paru nécessaire de reprendre ce travail en mettant à profit toute l'expérience acquise et toutes les données accumulées par les progrès faits dans l'intervalle. Néanmoins, ainsi qu'on le verra, le résultat obtenu n'est pas absolument satisfaisant.

Préparation du rouge de toluène. — En purifiant les matières premières nécessaires à ce travail, nous avons mis tous nos soins à éloigner l'aniline et la xylidine qui pouvaient y être contenues par suite d'une rectification incomplète du toluène.

Les proportions des deux amines, qui donnent les meilleurs rendements en matière colorante rouge, sont de deux parties d'orthotoluidine et d'une de paratoluidine. C'est dans ce rapport que les contient la toluidine liquide, faite avec le toluène, quand on en a séparé par le froid le plus de paratoluidine possible.

La purification de ce produit est assez difficile. De toutes les fuchsines que nous avons eues entre les mains, c'est celle-ci qui nous a donné le plus de peine, pour en obtenir un produit cristallisable.

Le chlorhydrate se dépose de ses dissolutions bouillantes en petits cristaux grenus qu'il faut laisser sécher à basse température, à cause de leur fusibilité.

Le litre d'eau en dissout à froid $5^{gr},55$.

La base ne présente aucun caractère particulier, si ce n'est qu'elle cristallise plus difficilement que la rosaniline

ordinaire; elle est un peu soluble dans l'éther, dont 1^{kg} dissout $0^{gr},840$.

Leucaniline. — 2^{kg} de rouge de toluène ont été consacrés à cette préparation; la réduction a été faite comme précédemment avec l'étain et l'acide chlorhydrique. La purification de la leucaniline présente aussi quelques difficultés; il a été nécessaire de faire cristalliser le chlorhydrate plusieurs fois dans l'acide chlorhydrique concentré, avant de le traiter par l'ammoniaque.

Après cristallisation dans l'alcool, on n'a obtenu que 660^{gr} de produit pur, dont une partie a été recristallisée dans l'éther pour les besoins de l'analyse élémentaire.

		Calculé pour	
	Trouvé.	$C^{21}H^{23}Az^3$.	$C^{22}H^{25}Az^3$.
C.....	79,61	79,49	79,67
H.....	7,20	7,25	7,56

Hydrocarbure. — Il a été préparé comme les précédents; avec 300^{gr} de leucaniline on en a obtenu 69^{gr}, soit 23 pour 100.

Ce carbure ne cristallise qu'avec peine; il reste en surfusion pendant des mois. Sa dissolution dans l'alcool méthylique laisse déposer des gouttelettes huileuses qui se solidifient en mamelons cristallins; il fond à environ 35°.

Pendant la distillation la température a de la peine à se fixer; la plus grande partie passe entre 360 et 363. Sa combustion n'a pas été faite, ce corps n'offrant pas les caractères d'une substance pure.

Dans l'ensemble de ses caractères, le rouge de toluène ne présente pas la netteté des deux précédentes rosanilines, et l'on ne saurait conclure avec une entière certitude que cette matière constitue une espèce chimique contenant 21 atomes de carbone.

Les doutes qui devaient nous rester, nous avons essayé de les lever en préparant par une voie différente une leu-

caniline renfermant 21 atomes de carbone; nous avons utilisé dans ce but une méthode de MM. Émile et Otto Fischer (1).

1^{mol} d'hydrure de benzoyle paranitré a été mélangée avec 2^{mol} de chlorhydrate d'orthotoluidine et avec du chlorure de zinc; on a chauffé d'abord au bain-marie pendant trois heures, puis au bain d'huile à 140° C., en remuant fréquemment.

Au bout de quatorze heures, la réaction paraissant achevée, la masse est dissoute dans l'eau acidulée et débarrassée de l'aldéhyde non combinée par un courant de vapeur d'eau; puis le tout est additionné de soude jusqu'à réaction alcaline et soumis à une nouvelle distillation dans un courant de vapeur d'eau, pour éloigner l'excès d'orthotoluidine.

La base est alors lavée et dissoute dans l'alcool. Cette base nitrée est ensuite réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique; après élimination de l'étain, le corps amidé est précipité à deux reprises par l'acide chlorhydrique concentré, puis la solution étendue du chlorhydrate est précipitée par l'ammoniaque. Finalement la base séchée est recristallisée dans l'alcool et dans l'éther; de ce dernier dissolvant elle se dépose sous forme de petits mamelons réguliers, composés d'aiguilles qui rayonnent dans toutes les directions.

Dans toutes ces manipulations, elle s'est comportée comme la leucaniline du rouge de toluène.

Quoique le point de fusion des leucanilines soit variable avec le dissolvant d'où elles se sont déposées et se modifie même sous la seule influence du temps, nous avons fait une détermination comparative avec la leucaniline du rouge de toluène; chacun de ces deux corps a été recristallisé dans l'éther. Nous avons observé pour les deux,

(1) *Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XV, p. 676.

en opérant simultanément, le point de fusion de 137° C.

Sans vouloir attacher à cette donnée numérique plus de valeur qu'elle ne mérite, nous faisons observer qu'elle est appuyée par l'analyse élémentaire de cette leucaniline synthétique; cette analyse conduit ainsi à la formule $C^{21}H^{23}Az^3$:

	Expérience.	Calcul.
C.....	79,37	79,49
H.....	7,42	7,25

D'après cette analyse, elle paraît même plus pure que la leucaniline du rouge de toluène.

Son mode de formation s'explique par les équations suivantes :

$$\underbrace{C^6H^4(AzO^2)COH}_{\text{Hydrure de benzoyle paranitré.}} + \underbrace{2C^7H^7AzH^2}_{\text{Orthotoluidine.}}$$

$$= \underbrace{C^6H^4(AzO^2)CH(2C^7H^6AzH^2)}_{\text{Base nitrée.}} + H^2O;$$

et par réduction du groupe AzO^2, on a

$$\underbrace{C^6H^4AzH^2CH(2C^7H^6AzH^2)}_{\text{Leucaniline du rouge de toluène.}} \quad \text{ou} \quad C^{21}H^{23}Az^3.$$

Ajoutons que par oxydation en dissolution alcoolique par le chloranyle, elle produit une matière colorante qui se comporte comme le rouge de toluène.

Nous l'eussions volontiers transformée en hydrocarbure correspondant, mais il aurait fallu sacrifier à cette opération plus de matière que nous ne pouvions y consacrer.

En coordonnant et discutant tous ces faits, on arrive à conclure que le corps $C^{21}H^{23}Az^3O$ peut bien former la majeure partie de la base du rouge de toluène; mais qu'il y a quelque chose de plus qui ôte à toutes les réactions leur netteté, et que nous retrouverons en partie en oxy-

dant l'orthotoluidine seule par l'acide arsénique ; c'est une réaction secondaire dont les produits, sans doute aussi des matières colorantes rouges, sont difficiles à séparer de la masse principale.

ROUGE DE XYLIDINE ET D'ORTHOTOLUIDINE.

Un mélange de 2^{mol} d'orthotoluidine et de 1^{mol} d'α-métaxylidine se transforme en matière colorante rouge sous l'influence oxydante de l'acide arsénique.

Il n'y a rien de particulier à noter pour cette préparation, qui se fait dans d'excellentes conditions ; le rendement est le même que celui des meilleures anilines commerciales, employées à la fabrication des fuchsines.

En purifiant cette matière colorante rouge, on remarque sans peine qu'elle se dissout plus facilement que les précédentes, et que sa base aussi est plus soluble dans la benzine et dans l'éther.

	Chlorhydrate.
1^{lit} d'eau à 20° dissout	17^{gr}
1^{kg} d'éther »	$0^{gr},875$

Le chlorhydrate cristallise assez difficilement.

On réussit cependant en chauffant sa dissolution saturée à froid et en ajoutant à chaud de petites quantités d'eau salée, ce qui en diminue la solubilité.

Il se forme ainsi des cristaux nets, quoique petits, qu'on sépare rapidement des eaux mères en les déposant sur du papier buvard, et en les séchant à la température ordinaire sous une cloche, au-dessus d'acide sulfurique.

Cette fuchsine teint la laine avec une nuance rouge plus violacée que les précédentes.

Leucaniline. — Elle a été préparée avec du chlorhydrate préalablement bien purifié, et en suivant d'ailleurs la même marche que pour ses congénères.

$2^{kg},500$ de chlorhydrate nous ont fourni 600^{gr} de leuca-

niline bien cristallisée (une notable portion se retrouve dans les eaux mères, mais dans un état de pureté bien inférieur).

Cette leucaniline se distingue des précédentes par une solubilité plus grande dans l'éther, l'alcool, etc.

Son analyse élémentaire donne les résultats suivants :

	Analyse.	$C^{22}H^{27}Az^3$.
C.....	79,73	79,76
H.....	7,63	7,56
Az.....	12,72	12,68

Hydrocarbure. — La préparation de ce corps s'est faite dans de bonnes conditions : 300^{gr} de leucaniline en ont fourni 60^{gr}, c'est-à-dire 20 pour 100.

Ce carbure cristallise facilement et est facile à purifier. Son point de fusion est de 73°, et il bout d'une manière constante entre 376° et 377°,3, à la pression de 767^{mm}.

Son analyse conduit à la formule $C^{22}H^{22}$.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	92,34	92,30
H.....	7,84	7,70

Cet hydrocarbure est le tritolylméthane $CH(C^7H^7)^3$, carbure symétrique comme le triphénylméthane

$$CH(C^6H^5)^3.$$

En dehors des rosanilines que nous venons de décrire, nous avons préparé, mais en petite quantité, deux autres corps de la même classe.

5. Une fuchsine obtenue avec le mélange de 1^{mol} de mésidine et de 2^{mol} d'aniline est considérée par nous comme isomère du rouge de toluène; car ici les $2(CH^3)$ sont réunis dans un seul groupe C^6R^4, parce qu'ils proviennent de la mésidine, tandis que dans le rouge de toluène ils sont répartis dans deux groupes C^6R^4.

Cette fuchsine a été préparée avant nous par M. Hofmann (1875) (1), qui hésite à la considérer comme un homologue supérieur de la rosaniline.

Voyant sa composition centésimale et ses propriétés si voisines de celles de la fuchsine, il est disposé « à croire que, toutes les fois que l'on oxyde des amines plus complexes que la toluidine, ce sont les groupes CH^3 qui sont brûlés, de telle sorte qu'il se forme finalement une seule et même matière colorante » (*loc. cit.*).

Nous venons de faire voir que l'α-métaxylidine, homologue supérieur de la toluidine, est parfaitement apte à produire des rosanilines, soit avec l'aniline, soit avec l'orthotoluidine, et que cette production a lieu dans d'excellentes conditions; la préparation des hydrocarbures correspondants prouve que l'α-métaxylidine ne perd nullement CH^3 pendant l'oxydation, pas plus que l'orthotoluidine; et l'existence d'homologues supérieurs de la rosaniline ne peut plus être mise en doute.

Cette interprétation de M. Hofmann doit donc être abandonnée; reste à expliquer pourquoi la composition centésimale est si voisine de celle de la rosaniline ordinaire. La raison de ce phénomène se voit sans difficulté.

A l'époque où M. Hofmann a formulé son opinion, il se représentait encore le rouge de mésidine comme résultant du concours de 2^{mol} de mésidine et de 1^{mol} d'aniline, ce qui conduisait à une rosaniline $C^{24}H^{29}Az^3O$; c'est-à-dire qu'il lui attribuait un poids moléculaire et une teneur en carbure beaucoup plus élevés que ceux qui reviendraient à cette matière colorante, d'après ce que nous ont appris les travaux de MM. Émile et Otto Fischer, sur la constitution des rosanilines; le rouge de mésidine ne saurait être, d'après cela, que $C^{21}H^{23}Az^3O$, isomère du rouge de

(1) *Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. VIII, p. 61.

toluène et d'une composition très voisine de celle de la rosaniline ordinaire.

6. Nous avons préparé une sixième rosaniline, par l'oxydation de 1^{mol} d'α-métaxylidine avec 2^{mol} de γ-métaxylidine.

La formation de cette matière colorante est intéressante, parce qu'elle a été obtenue comme le rouge de toluène, sans aniline, par le mélange de deux alcaloïdes isomères.

Cette rosaniline contient sans doute 24 atomes de carbone, mais la difficulté de nous procurer la γ-métaxylidine en quantité suffisante nous a empêchés de préparer l'hydrocarbure correspondant.

A cette liste de rosanilines, ou homologues, ou isomères, on peut en ajouter deux autres, obtenues par M. Hofmann, en oxydant un mélange d'aniline et d'amido-pentaméthylbenzine, et un mélange d'aniline et d'amido-durol (*loc. cit.*).

II.

CONDITION DE FORMATION DES ROSANILINES.

En examinant le rôle de chacune des amines étudiées par nous au point de vue de la formation des rosanilines, on arrive à les diviser en trois catégories, formant trois séries d'homologues dont les trois dérivés amidés isomères du toluène forment le type.

Dans la première nous rangeons : la paratoluidine, l'α-métaxylidine, la mésidine; d'après les essais de M. Hofmann, nous pouvons ajouter à cette liste l'amidopentaméthylbenzine.

Ces quatre alcaloïdes possèdent les caractères communs suivants : chauffés seuls, ou deux à deux avec l'acide arsénique ou le bichlorure de mercure, ils ne produisent aucune matière colorante rouge. Mais, mélangés avec l'aniline, la pseudotoluidine ou une autre amine de la deuxième ca-

tégorie, ils en produisent dans les conditions normales de la fabrication industrielle.

Il est à remarquer que les quatre alcaloïdes que nous avons nommés possèdent tous un groupe CH^3 au moins, qui, par rapport à AzH^2, jouit des propriétés des paradérivés.

C'est ce groupe qui fournit le groupe nécessaire pour unir les trois résidus d'amines aromatiques et engendrer le groupement caractéristique du triphénylméthane dont dérivent les rosanilines, ainsi que MM. E. et O. Fischer l'ont démontré (1).

La cumidine et l'amidotétraméthylbenzine, que M. Hofmann ne définit pas autrement (dont il peut exister trois isomères) et qui donnent des rosanilines quand on les emploie mélangées à l'aniline, appartiennent probablement aussi à la classe des paradérivés.

En donnant à l'expression *homologue* sa signification la plus étroite, ces diverses amidométhylbenzines, tout en étant les homologues de l'aniline, sont à considérer comme étant plus particulièrement les homologues de la paratoluidine qui est le type en même temps que le premier terme de cette série.

Dans la deuxième catégorie nous rangeons les alcaloïdes qui, soit seuls, soit mélangés deux à deux, ne produisent pas de fuchsine, mais qui en produisent quand on les emploie concurremment avec l'un des alcaloïdes de la première catégorie.

Nous en avons trouvé trois, qui sont l'aniline, l'orthotoluidine, de la γ-métaxylidine $C^6H^3(AzH^2)(CH^3)(CH^3)$.

1 2 6

Ces trois forment une série d'homologues dont l'aniline est le premier terme.

A l'égard de l'orthotoluidine nous devons formuler quelques réserves; le rôle de cet alcaloïde a été, de la part de

(1) *Annalen der Chemie*, t. CXCIV, p. 242 à 300.

l'un de nous, l'objet d'essais répétés à plusieurs reprises ; et il n'a pas donné des résultats entièrement nets. Nous croyons devoir tracer ici l'historique de cette question.

En 1868, au moment de la découverte de cette amine, appelée alors *pseudotoluidine*, l'auteur, décrivant ses propriétés, rend compte ainsi de l'action de l'acide arsénique sur ce corps. « Chauffée avec l'acide arsénique au bain d'huile, la masse s'est colorée en violet, et il s'est trouvé un peu d'aniline dans les (alcaloïdes) échappés ; la *pseudotoluidine se comporte en ceci comme l'aniline, elle ne donne pas de matière colorante rouge* (1). »

Bientôt après, ayant constaté qu'un mélange d'aniline et d'orthotoluidine est capable de produire du rouge, il fut amené à examiner de nouveau cette réaction. Cela était d'ailleurs devenu nécessaire, puisque les recherches sur le rouge de toluène avaient fait admettre la transformation de l'orthotoluidine en aniline.

L'auteur mit un soin particulier à se procurer de l'orthotoluidine dont on pouvait croire qu'elle fût pure (2), et il vit qu'en prolongeant l'action de l'acide arsénique à 200° plus qu'on ne le fait pour produire de la fuchsine, il y eut formation d'une matière colorante rouge, dont la quantité fut évaluée à 10 ou 12 pour 100 du poids des alcaloïdes transformés.

Quelques années plus tard (1880), ayant eu l'occasion de répéter tous ces essais sur une plus grande échelle, dans le but d'étudier plus particulièrement cette matière colorante, nous dûmes constater que, ni le mélange d'orthotoluidine et d'aniline, ni l'orthotoluidine seule ne donnaient des rendements satisfaisants en matière colorante.

---

(1) *Comptes rendus*, t. XVII, p. 45. — *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. II, p. 204. — *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1868, p. 547.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VIII, p. 187.

Dans l'intervalle, les conditions d'expérimentation avaient changé.

L'industrie avait fait des progrès dans l'art de la séparation des alcaloïdes ; et, l'orthotoluidine étant devenue un produit commercial, les premiers essais faits par l'un de nous avaient porté sur $1^{kg},300$ de pseudotoluidine, quantité considérable pour cette époque où il fallait effectuer toutes les opérations dans des appareils de laboratoire; nous avons maintenant des dizaines de kilogrammes d'orthotoluidine, fabriquée industriellement, à notre disposition pour ces nouveaux essais.

Ces derniers méritent évidemment plus de confiance; car, dans les premiers, on n'avait pas pu tenir compte, ainsi que cela a été dit plus haut (1), de la présence de la xylidine, qui n'était pas exclue; dans cette nouvelle série, au contraire, on avait pris grand soin de l'éliminer.

Nos résultats ont été communiqués, par correspondance particulière, à MM. Emile et Otto Fischer, qui, après avoir déterminé la constitution de la rosaniline α, voulaient répéter le même travail sur la rosaniline β.

Ces chimistes ayant éprouvé de leur côté les mêmes difficultés, et constaté de mauvais rendements, nous expliquâmes, d'un commun accord, la formation de la matière colorante rouge par la présence, dans l'aniline et l'orthotoluidine, soit d'un peu de paratoluidine, soit d'un peu d'α-métaxylidine, amine qu'il est impossible d'en séparer totalement (2).

Nous considérons, d'après ce qui précède, la rosaniline β comme un mélange de rouge de toluène et de rouge de xylène. De cette manière disparaît une contradiction entre les anciennes expériences de l'un de nous et les déductions que MM. Emile et Otto Fischer ont tirées de leurs travaux.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 248.
(2) *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. XIII, p. 2204; 1880.

Par là, cependant, ne se trouve pas entièrement éclaircie la formation de la matière colorante rouge avec l'orthotoluidine seule.

Quelque soin que nous ayons mis à purifier celle-ci, nous avons toujours obtenu des quantités appréciables de fuchsine, environ 6 pour 100; ce qui est peu au point de vue industriel, mais ce qui n'est pas négligeable au point de vue scientifique.

MM. Emile et Otto Fischer n'ont trouvé que $\frac{1}{2}$ pour 100; mais cela tient à la manière de déterminer le poids de la matière colorante rouge; ils se servaient de l'acide sulfureux qui, d'après M. Caro, forme avec la fuchsine une combinaison peu soluble. Cette méthode occasionne des pertes; nous avons pesé la fuchsine obtenue après avoir transformé la matière colorante d'abord en base qui a été lavée à l'éther; on peut admettre que cette méthode donne des résultats trop forts et que la vérité est entre deux. Mais, quoi qu'il en soit, il faut admettre, ou que l'orthotoluidine retient avec opiniâtreté de petites quantités de paratoluidine ou d'α-métaxylidine et que l'acide arsénique est le moyen le plus sensible pour déceler la présence de ces corps; ou bien que, à la température élevée à laquelle on est obligé d'opérer, il se produit des transpositions intramoléculaires partielles.

Nous pensons avoir épuisé sur l'orthotoluidine tous les moyens que la Chimie met actuellement à notre disposition, et nous croyons que, pour le moment, on ne peut aller plus loin.

Malgré ces résultats, nous n'hésitons pas à nous ranger de l'avis de MM. E. et Otto Fischer, et, à cause des faibles rendements, qui attestent une réaction chimique plus compliquée, nous classons l'orthotoluidine dans la deuxième catégorie, et la considérons comme le véritable homologue supérieur de l'aniline, dans le sens le plus étroit de ce mot.

Dans la troisième catégorie, nous rangeons les amines, qui ne produisent de fuchsine, ni seules, ni entre elles, ni en mélange avec les alcaloïdes des deux classes précédentes par l'oxydation à l'acide arsénique. Telles sont la *métatoluidine* et la *xylidine* $\beta C^6H^5, \underset{1}{CH^3}\,\underset{3}{CH^3}\,\underset{5}{AzH^2}$.

III.

LE NOMBRE PROBABLE DES ROSANILINES, SOIT HOMOLOGUES, SOIT ISOMÈRES.

Dès que l'on sut avec certitude que l'aniline ne peut pas produire à elle seule la matière colorante dite *rouge d'aniline* ou *fuchsine* et qu'il fallait en outre la toluidine, son homologue supérieur (Hofmann, 1863), on ne fut pas longtemps sans s'apercevoir que l'on peut faire de la fuchsine *sans aniline* (Coupier, 1866) avec les alcaloïdes du toluène et du xylène.

M. Hofmann, continuant dans la voie qu'il avait inaugurée, montra que, dans le mélange d'aniline et de toluidine, on peut remplacer cette dernière par ses homologues supérieurs : la xylidine, la cumidine, la mésidine, l'amidotétraméthylbenzine, l'amidopentaméthylbenzine (1869-1875).

Avec tous ces corps, il obtint de belles matières colorantes rouges, si ressemblantes avec la fuchsine, qu'il recula devant l'idée de les considérer comme homologues; et telles étaient les difficultés pratiques qui s'opposaient à la solution expérimentale de la question, qu'il ne voulut pas la trancher, préférant admettre, jusqu'à preuve du contraire, qu'elles sont identiques à la rosaniline connue, quoique, obtenues avec des amines de plus en plus compliquées; que tous les groupes CH^3, sauf un, qui font partie de leur molécule, sont brûlés pendant la réaction.

La découverte des hydrocarbures correspondant à deux

rosanilines différentes a résolu la question en faveur de l'homologie (Emile et Otto Fischer, 1876-1778).

Nous avons fait connaître de nouveaux termes de la série homologue (1882) et avons montré de plus que, dans les mélanges binaires propres à la production de la rosaniline, on peut remplacer non seulement la paratoluidine par ses homologues, mais même l'aniline par des alcaloïdes isomères des précédents, tels que l'orthotoluidine et la γ-métaxylidine.

Cette dernière observation augmente de beaucoup le nombre des rosanilines isomères et homologues qui peuvent exister, et il nous semble possible, avec les données qui précèdent, de prévoir ce nombre dès maintenant.

Pour résoudre la question, nous admettrons que, pendant la formation de la rosaniline, les homologues supérieurs de la paratoluidine et ceux de l'aniline ne perdent pas CH^3 par oxydation, mais que tous les groupes CH^3 se retrouveront dans la rosaniline correspondante. Nous ne connaissons aucun fait qui contredise cette proposition, et nous en avons signalé plusieurs qui l'appuient.

Nous n'envisagerons que les rosanilines qui résultent du concours de deux alcaloïdes seulement.

Nous excluons de la discussion les rosanilines qui résultent du mélange de trois amines, parce que les mêmes peuvent être obtenues avec deux alcaloïdes convenablement choisis, ainsi que nous l'avons reconnu en constatant que l'α-métaxylidine peut remplacer 2 molécules des toluidines ortho et para.

Nous bornerons la discussion aux amines dérivées des méthylbenzines seulement, aucun fait ne nous permettant de nous rendre compte du rôle des éthylbenzines et homologues.

Ces limites étant posées d'avance, nous pouvons procéder à l'examen des amines isomères ou homologues propres à la production des rosanilines.

Dans le Chapitre précédent, nous avons montré que parmi ces amines on peut distinguer trois catégories. A la première appartiennent « la paratoluidine, l'α-métaxylidine, la mésidine ». Leur rôle est de fournir le carbone de méthane; leur caractère distinctif au point de vue de leur constitution est le suivant : l'un des groupes CH^3 est par rapport à AzH^2 dans la situation *para*.

A la deuxième catégorie appartiennent l'aniline, l'orthotoluidine, la γ-métaxylidine $C^6H^3\underbrace{(AzH^2)}_{1}\underbrace{(CH^3)}_{2}\underbrace{(CH^3)}_{6}$.

Leur constitution présente les particularités suivantes :

Dans le groupe phényle la place de l'atome d'hydrogène qui, par rapport à AzH^2, est dans la situation para, n'est pas occupée par CH^3 ; mais cette condition, qui est nécessaire, n'est pas suffisante pour les homologues de l'aniline. Il faut en outre que CH^3 soit avec AzH^2 dans la situation ortho, comme dans l'orthotoluidine et la γ-métaxylidine, qu'il y ait d'ailleurs 1 ou 2 (CH^3) dans la molécule (dans la γ-métaxylidine les $2CH^3$ sont dans la situation ortho par rapport à AzH^2).

Si aucun des 2 atomes de H désigné ci-dessus n'est occupé par CH^3, ainsi que cela a lieu pour la métatoluidine et la xylidine (1, 3, 5), l'alcaloïde est impropre à la production des rosanilines.

Il se présente ici une incertitude que nous devons signaler : à quelle catégorie appartiendrait un alcaloïde contenant $2CH^3$, l'un dans la situation ortho et l'autre dans la situation méta, tel que l'amido-orthoxylène

$$C^6H^3\underbrace{(AzH^2)}_{1}\underbrace{(CH^3)}_{2}\underbrace{(CH^3)}_{3}?$$

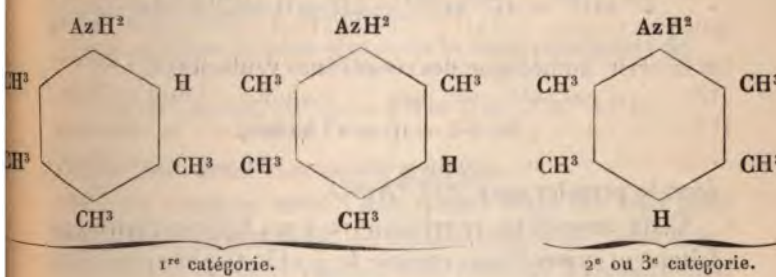
Nous ne possédons aucun fait expérimental propre à résoudre cette question.

Mais, puisqu'il y a incertitude, nous envisagerons succes-

sivement les deux cas extrêmes possibles, en considérant les alcaloïdes ainsi constitués comme appartenant à la deuxième, puis à la troisième catégorie.

Le terme le plus élevé, l'amido pentaméthylbenzine, contient nécessairement AzH^2 et CH^3 dans la situation 1, 4. Aussi cette amine est-elle apte à produire, avec le concours de l'aniline, de belles matières colorantes rouges (Hofmann, 1875).

L'amido-tétraméthylbenzine peut fournir trois isomères, dont deux appartiennent à la première catégorie et un à la deuxième ou à la troisième, ainsi que le montrent les schémas suivants :



1re catégorie. 2e ou 3e catégorie.

C'est ici que l'incertitude se produit.

L'atome d'hydrogène est bien dans la situation *para* par rapport à AzH^2, mais les quatre autres atomes de H sont tous remplacés par CH^3 ; et si deux d'entre eux sont dans la situation *ortho*, qui est une condition nécessaire, deux autres possèdent les propriétés des dérivés *méta* ; et nous ne savons pas si leur présence n'est pas un obstacle, ainsi qu'on pourrait le penser en songeant à la métatoluidine

$$\underset{1}{C^6H^4AzH^2}\ \underset{3}{CH^3}$$

et la β-métaxylidine

$$\underset{1}{C^6H^3(AzH^2)}\ \underset{3}{(CH^3)}\ \underset{5}{(CH^3)}.$$

Premier cas. — Pour qu'une amine appartienne à la deuxième catégorie, il suffit que l'un des CH^3 occupe la place 2 par rapport à AzH^2, quelle que soit d'ailleurs la répartition des autres groupes CH^3. L'amidotétraméthylbenzine que nous envisageons sera le terme supérieur de la série des homologues proprement dits de l'orthotoluidine.

Dès lors la rosaniline la plus élevée de la série résultera du concours d'une molécule d'amidopentaméthylbenzine et de 2 molécules d'amidotétraméthylbenzine

$$C^{11}AzH^{17} + 2C^{10}AzH^{15} - 4H + O = C^{31}H^{43}Az^3O,$$

et la série homologue des rosanilines renfermera

$$31 + 1 - 19 = 13 \text{ termes},$$

dont le premier est $C^{19}H^{19}Az^3O$.

Cette rosaniline correspondra à un hydrocarbure parfaitement symétrique, comme le sont le triphénylméthane et le tritolylméthane

$$C(C^6H^5)^3H,\ C[C^6H^4(CH^3)]^3H,\ C[C^6H(CH^3)^4]^3H.$$

L'éventualité que nous examinons paraît la plus probable; la formation d'une rosaniline avec l'amidopentaméthylbenzine et l'aniline prouve que, dans l'un des groupes C^6H^5, tous les H peuvent être remplacés par CH^3, par conséquent aussi les atomes 3 et 5.

Si l'on est ainsi dans l'un des groupes C^6H^4 constituant les rosanilines, on ne voit pas pourquoi il ne pourrait en être de même pour les deux autres, les trois groupes C^6H^4 jouant un rôle identique, au moins d'après ce qui est actuellement connu.

Cette première éventualité conduit à un maximum de

rosanilines dont il est permis de prévoir l'existence dans les limites que nous nous sommes tracées.

La deuxième conduit à un minimum.

Si, en effet, il faut que dans les deux groupes C^6H^4 les atomes 3 et 5 ne soient pas occupés par CH^3, il n'est guère possible qu'une triméthylbenzine puisse fournir une amine de la deuxième catégorie, puisque l'un des trois CH^3 sera nécessairement à la place de l'un des atomes 3 ou 5.

C'est donc parmi les diméthylbenzines amidées que se trouverait le terme supérieur de cette série d'homologues, qui ne comprendrait guère que trois amines : l'aniline, l'orthotoluidine, la γ-métaxylidine.

La rosaniline la plus élevée de la série résulterait de

$$2C^8H^{11}Az + C^{11}H^{15}Az - 4H + O = C^{27}H^{35}Az^3O;$$

la série des rosanilines aurait 9 termes.

Si l'on examine ainsi l'une après l'autre des cinq méthylbenzines homologues, en tenant compte de l'isomérie, on arrive au résultat résumé dans les deux Tableaux suivants :

Premier cas.

	Nombre des dérivés amidés.				Nombre des rosanilines correspondantes.
	I.	II.	III.	Totaux.	
Pentaméthylbenzine....	1	»	»	1	8
Tétraméthylbenzine....	2	1	»	3	16
Triméthylbenzine.....	4	2	»	6	32
Diméthylbenzine.....	2	3	1	6	16
Monométhylbenzine...	1	1	1	3	8
Aniline.....	»	1	»	1	»
Totaux.....	10	8	2	20	80

Deuxième cas.

	Nombre des dérivés amidés.				Nombre des rosanilines correspondantes.
	I.	II.	III.	Totaux.	
Pentaméthylbenzine....	1	»	»	1	3
Tétraméthylbenzine....	2	»	1	3	6
Triméthylbenzine.....	4	»	2	6	12
Diméthylbenzine.....	2	1	3	6	6
Monométhylbenzine....	1	1	1	3	3
Aniline.....	»	1	»	1	»
Totaux.....	10	3	7	20	30

En tenant compte des isoméries possibles, la première éventualité conduit à 80 rosanilines, réparties entre 13 termes d'une série homologue; cependant, il est probable que tous les dix paradérivés amidés ne sont pas capables de concourir à la formation des rosanilines; puisque la métatoluidine (1, 3) est privée de cette faculté, il pourrait en être de même du paradérivé (1, 3, 4), car le CH^3, qui est dans la situation 4, fournit le carbone du triphénylméthane, il ne reste dans la molécule que CH^3 de la situation 3, ce qui conduirait à un carbure qui serait le triphénylméthane orthométhylé, dont on ne connaît aucun dérivé analogue aux rosanilines; nous avons prouvé au contraire directement que les homologues du triphénylméthane sont tout au moins des métadérivés; il faut donc exclure de la liste des alcaloïdes de la première catégorie, les homologues (1, 3, 4) et (1, 3, 4, 5), dont les correspondants de la deuxième catégorie sont les composés (1, 3) et (1, 3, 5).

Après cette élimination, il reste 8 paradérivés, qui conduisent dans l'un des cas à 64 rosanilines réparties entre 13 homologues, cas le plus probable, et à 24 rosanilines réparties entre 9 homologues, chiffre encore très considé-

rable et qui montre une fois de plus à quelles complications conduit cette merveilleuse faculté de combinaison du carbone. Quand on réfléchit à la difficulté que l'on rencontre pour distinguer entre eux les quatre premiers termes de la série des rosanilines, à tel point qu'on les a considérées soit comme identiques ou comme isomères près de vingt ans, on peut prévoir des difficultés encore plus grandes pour distinguer les termes supérieurs, et il y aura bien des cas où l'isomérie sera confondue avec l'identité.

RÉSUMÉ.

On connaît actuellement quatre rosanilines homologues, ainsi que leurs leucanilines et les hydrocarbures correspondants.

Ces quatre rosanilines sont :

1° $C^{19}H^{19}Az^3O$: rosaniline α, découverte en 1869 par l'un de nous; dérive de l'aniline et de la paratoluidine.

L'hydrocarbure correspondant est le triphénylméthane $C^{19}H^{16}$ (Émile et Otto Fischer).

2° $C^{20}H^{21}Az^3O$: rosaniline de M. Hofmann; dérive de 1^{mol} de paratoluidine, de 1^{mol} d'orthotoluidine et de 1^{mol} d'aniline.

A été obtenue par nous par 1^{mol} d'α-métaxylidine et 2^{mol} d'aniline.

L'hydrocarbure est le diphényltolylméthane $C^{20}H^{18}$ (Émile et Otto Fischer) qui, dérivant de l'α-métaxylidine, appartient à la série des métadérivés.

3° $C^{21}H^{23}Az^3O$: correspondant au rouge de toluène découvert en 1866 par M. Coupier; dérive de 1^{mol} de paratoluidine et de 2^{mol} d'orthotoluidine sans le concours de l'aniline.

Sa formule n'a été établie que par analogie, l'hydrocarbure correspondant n'offrant pas de garanties de pureté.

4° $C^{22}H^{25}Az^3O$: obtenue avec le concours de 1^{mol} d'α-métaxylidine et de 2^{mol} d'orthotoluidine. C'est la deuxième rosaniline préparée sans aniline, et la deuxième préparée sans toluidine.

Elle a été obtenue par nous pour la première fois, ainsi que l'hydrocarbure correspondant $C^{22}H^{22}$, le métatritolylméthane.

A cette liste nous pouvons ajouter les rosanilines suivantes, dont les hydrocarbures n'ont pas été préparés, que nous désignerons par le nombre d'atomes de carbure.

5° C^{21} : mésidine et aniline, dont la formation a été observée pour la première fois en 1869 par M. Hofmann, et qui a été préparée de nouveau par nous. Elle est sans doute isomère du rouge de toluène;

6° C^{21} : cumidine et aniline (Hofmann, 1869);

7° C^{22} : amido-tétraméthylbenzine et aniline, dont la formation a été observée par M. Hofmann en 1875;

8° C^{23} : amido-pentaméthylbenzine et aniline, dont la formation a été observée par M. Hofmann en 1875;

9° C^{24} : α-métaxylidine et γ-métaxylidine, dont la formation a été observée par nous en 1882.

Elle constitue actuellement le terme le plus élevé de la série de rosanilines homologues qui ait été préparée.

En envisageant l'ensemble des propriétés de ces corps, on remarque que les différences entre deux termes consécutifs sont très faibles; ces différences ne s'accentuent que quand on compare deux termes extrêmes.

Dans cette étude comparative nous ne pouvons envisager actuellement que quatre termes, les quatre premiers de la série des rosanilines homologues.

En général, à mesure que la molécule se complique, la solubilité du chlorhydrate dans l'eau augmente.

Le litre d'eau dissout 2^{gr} à 3^{gr} du terme C^{19} et 17^{gr} du terme C^{22}. En même temps la faculté de cristalliser diminue.

La couleur communiquée à la laine est d'un violet rouge, qui se rapproche de plus en plus du violet (1).

La solubilité des bases dans l'éther augmente; le kilogramme d'éther dissout à 20° C.

		gr
1er terme,	C^{19}	0,044
2e »	C^{20}	0,330
3e »	C^{21}	0,840
4e »	C^{22}	0,875

C'est par la comparaison des hydrocarbures que les différences d'un terme à l'autre se précisent.

Points d'ébullition des hydrocarbures.

$C^{19}H^{16}$, triphénylméthane	Pas de données exactes (360° environ)
$C^{20}H^{18}$, diphényltolylméthane	353°-354°,7
$C^{21}H^{20}$, phényldítolylméthane	360°-363° (environ)
$C^{22}H^{22}$, tritolylméthane	376°-377°,4

Ces points d'ébullition ne sont exactement connus que pour le deuxième et le quatrième terme, ceux qui renferment un nombre pair d'atomes de carbone; on voit qu'ils s'élèvent à mesure que la molécule se complique.

Il n'en est pas de même des points de fusion, qui varient sans que l'on puisse saisir aucune régularité.

	Points de fusion.
$C^{19}H^{16}$	93°
$C^{20}H^{18}$	59,5
$C^{21}H^{20}$	35 (environ)
$C^{22}H^{22}$	73

A ces différents caractères, nous pouvons encore ajouter

(1) La distance angulaire de ces couleurs (du premier au quatrième terme) n'atteint guère que 9° du cercle chromatique de M. Rosenstiehl, dans lequel l'écart entre le violet rouge et le violet est mesuré par 30°.

les suivants, sur lesquels nous devrons revenir dans un autre travail :

Les dérivés phénylés des rosanilines présentent des caractères différents, quoique toujours voisins.

Ces différences s'accentuent, si à la place du phényle on introduit le tolyle, en remplaçant l'aniline par de l'orthotoluidine.

On remarque alors entre le premier et le quatrième terme une différence de couleur plus considérable qu'entre les couleurs des rosanilines correspondantes.

Cette couleur, qui est bleue pour la rosaniline C^{19}, est violette pour celle qui contient C^{22}, en même temps que la quantité d'ammoniaque qui se dégage pendant l'opération est moindre.

A mesure qu'on s'élève dans la série, les rosanilines résistent de plus en plus à la phénylation.

En examinant les conditions de formation des rosanilines par l'oxydation d'un mélange d'amines primaires, nous remarquons les particularités suivantes :

1° La même rosaniline, que l'industrie produit couramment avec un mélange de trois alcaloïdes, peut être obtenue avec deux seulement, ainsi que nous l'avons trouvé en reconnaissant l'identité des carbures correspondants.

Un mélange d'aniline, d'orthotoluidine et de paratoluidine conduit au même métatolyldiphénylméthane qu'un mélange d'aniline et d'α-métaxylidine.

2° Au point de vue de leur aptitude à concourir à la formation des rosanilines, les amidométhylbenzines, homologues de l'aniline, peuvent se diviser en trois catégories constituant trois séries homologues, dont les trois amidotoluènes représentent les types.

La première comprend l'ensemble des para-amidométhylbenzines, c'est-à-dire cinq termes homologues, dont le premier est la paratoluidine et le dernier l'amido-penta-

méthylbenzine; avec les isoméries possibles, leur nombre est de dix, dont huit paraissent aptes à concourir à la formation des rosanilines; ils fournissent le carbone du méthane qui sert de lien commun aux trois molécules d'amines primaires. La deuxième catégorie comprend l'aniline et l'orthotoluidine, cette dernière étant le type de la série dont le nombre de termes est incertain, et varie entre trois à huit, ainsi que nous l'avons expliqué.

Deux molécules de ces amines concourent avec une de celles de la première catégorie à former une molécule de rosaniline.

D'après nos nouvelles recherches, faites indépendamment de celles de MM. E. et O. Fischer, l'orthotoluidine ne peut pas remplacer la paratoluidine, d'où il résulte que la rosaniline β, décrite autrefois par l'un de nous (1871), ne saurait être le produit de l'oxydation de 1^{mol} d'orthotoluidine et de 2^{mol} d'aniline; elle est à considérer comme un dérivé de la xylidine.

Enfin, la métatoluidine et ses homologues forment une série de deux à quatre termes, renfermant de deux à sept alcaloïdes impropres à la formation des rosanilines.

En réunissant ainsi les données connues avec nos propres expériences décrites dans ce travail, nous confirmons l'existence de rosanilines homologues et de rosanilines isomères, en grand nombre. Nous avons essayé par la discussion de déterminer les limites du champ assigné à ce genre de combinaisons.

Nous confirmons par l'ensemble les conclusions que MM. Émile et Otto Fischer ont tirées de leur important travail, à savoir : que dans les rosanilines le carbone du méthane est fourni par les para-amidométhylbenzines, et nous donnons la preuve que le groupe CH^3 des premiers homologues de la rosaniline est dans la situation *ortho* par rapport à AzH^2, et dans la situation *méta* par rapport au carbone du méthane.

Si nous nous sommes bornés à l'étude des quatre premiers termes de la série des rosanilines, cela tient à l'impossibilité de transformer, avec les méthodes actuellement connues, les amines en rosanilines, sans faire de grandes pertes de matière première; puis encore à la nécessité de disposer de notables quantités de chaque rosaniline pour déterminer sa différence avec ses congénères; la méthode à l'acide iodhydrique employée autrefois par l'un de nous présente l'inconvénient de faire considérer comme identiques des rosanilines qui ne le sont pas, mais elle a l'avantage d'exiger peu de matière; la méthode qui consiste à préparer les hydrocarbures n'expose pas à ces erreurs, mais elle exige de grands sacrifices de matières; de telle sorte que, pour étendre le champ de nos connaissances dans cette direction, il faudrait réaliser deux conditions : disposer de grandes quantités de matières premières afin de pouvoir préparer les hydrocarbures, ainsi que nous avons pu le faire pour quatre termes; ou découvrir une nouvelle méthode servant à caractériser, et qui exigeât peu de matière : deux conditions qui dépendent des progrès simultanés de l'Industrie et de la Science.

RECHERCHES SUR LE PÉTROLE DU CAUCASE;

PAR MM. W. MARKOVNIKOFF ET W. OGLOBINE.

Les premières recherches portant sur la chimie du pétrole du Caucase ont été faites par M. Hébel. Dans son Ouvrage (1), il communique les résultats obtenus par ses recherches, tant sur les gaz exhalés par les volcans boueux

(1) *Reise in die Steppen des südlichen Russlands*, t. II, p. 138, 146.

de la presqu'île de Toman que sur l'eau des sources de pétrole et celle des volcans.

Pour les gaz de l'un des volcans étudiés par lui, M. Hébel a trouvé la composition suivante :

CO	5,08
C^2H^6	13,76
CH^4	79,16
Air	2,00
Total	100,00

M. Hébel considère la présence de l'air comme accidentelle.

L'eau, ayant la densité 1,00754 à 14° R et provenant d'une source de pétrole, contenait 0,56 pour 100 de chlorure de sodium et des traces de gypse. L'eau d'un poids spécifique 1,00674 à 14°R. d'un volcan boueux contenait 0,44NaCl et également des traces de gypse.

Les premières recherches sur le pétrole brut proprement dit ont été faites par M. Sainte-Claire Deville (1) qui a déterminé la densité et le coefficient de dilatation de plusieurs espèces de pétroles, leur composition élémentaire, leur capacité calorifique et la quantité des produits obtenus à différentes températures par la distillation.

Après lui, M. Eichler (2) donna aussi quelques indications sur la quantité relative des différents produits de la distillation et entreprit l'étude des acides contenus dans le pétrole qui passent dans le récipient avec les carbures d'hydrogène pendant la distillation du photogène. Il est à regretter que ces recherches, qui promettaient de donner des résultats intéressants relativement à la nature des composés oxygénés du pétrole, n'aient pas été terminées, et les

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 191.

(2) *Bull. de la Soc. natur. de Moscou*, 1874, n° 4, p. 274.

suppositions de M. Eichler, quant à la présence d'homologues supérieurs de la série des acides gras, doivent être regardées comme erronées, quoique la présence de l'acide acétique dans le pétrole soit indubitable. Les hydrocarbures du pétrole sont rapportés par M. Eichler à la série C^nH^{2n+2} (1).

En 1878 (2), M. Lissenko fut le premier à observer que, par la distillation du photogène (huile d'éclairage) du Caucase, on obtient des produits dont le poids spécifique est fort au-dessus de celui des produits correspondants du photogène américain, observation confirmée plus tard par des distillations comparatives des kerosènes des deux pays, faites par MM. Biel et Wilm (3). Cette différence tranchée du photogène russe le fit considérer par M. Lissenko comme très inférieur en qualité; mais cette opinion fut bientôt réfutée par la pratique. De plus, MM. Biel et Wilm ont démontré que, à conditions de combustion égales, le photogène caucasien donne une plus grande quantité de lumière que le photogène américain.

Pendant que les recherches scientifiques sur le pétrole de notre pays avançaient lentement, ne sortant guère, à

(1) Après la publication du présent travail dans le *Journal de la Société chimique russe*, M. Eichler communiqua dans un journal du Caucase (*la Mer Caspienne*) la partie de ses recherches qui l'avaient conduit à cette opinion. Cette Communication nous fait voir que ses essais n'avaient porté que sur les hydrocarbures bouillant à des températures basses, et il en avait obtenu une substance bouillant vers 40°, avec laquelle il prépara un chlorure qu'il transforma à son tour en éther acétique. Le point d'ébullition de l'hydrocarbure ainsi que les propriétés de l'éther, rappelant celles de l'acétate d'amyle, l'ont conduit à penser que l'hydrocarbure en question était le pentane, d'où il conclut que tous les hydrocarbures du pétrole peuvent être rapportés à la série des paraffines. Pour ce qui est du pentane, M. Mendéléieff était arrivé à des conclusions pareilles. Néanmoins, comme nous le prouverons plus tard, la plupart de ces hydrocarbures appartiennent à des composés d'un tout autre caractère chimique.

(2) *Ber. Chem. Gesellsch.*, 1878, p. 341.

(3) *Mémoires de la Société techn. russe*, 1879, t. I, p. 43.

l'exception des travaux de Deville, de la sphère d'expériences très élémentaires, la fabrication technique des produits du pétrole avançait d'un pas rapide. A l'époque où se faisaient entendre des plaintes, des lamentations générales sur la malheureuse nature de notre pétrole caucasien, dont on ne pouvait obtenir autant de photogène que du pétrole américain, M. C. Ragosine prouvait, par une longue série d'expériences, que la présence, d'une quantité considérable de produits bouillant à une température élevée ne doit pas être regardée comme un défaut, mais plutôt comme un grand avantage de notre pétrole, nous donnant la possibilité d'en obtenir des huiles minérales d'une grande densité, propres à servir avantageusement au graissage. Grâce à cette découverte de M. Ragosine, l'industrie du pétrole a reçu une extension imprévue, et, en ce moment, les huiles minérales russes ont déjà acquis une importance industrielle universelle. Cependant cette découverte, si importante au point de vue industriel, n'avait pas fait avancer d'un pas nos connaissances chimiques sur la nature des parties constituantes du pétrole. Mais bientôt, grâce à son initiative, M. Schützenberger, en compagnie de M. Jonine, ingénieur à la fabrique des huiles minérales russes de la Société Ragosine et Cie, s'appliqua à Paris à des recherches sur le pétrole du Caucase. Un peu plus tard, et avec le concours de ladite société, des travaux sur le même objet et dans le même sens ont été entrepris par nous.

A peu près à la même époque parut l'Ouvrage de MM. Beilstein et Courbatoff, traitant de la même question. Nous nous y arrêterons un moment, vu que les résultats obtenus, tels qu'ils avaient été formulés par les auteurs, prétendaient, pour ainsi dire, donner une réponse catégorique aux questions principales concernant la nature et le caractère chimique de presque toutes les parties constituantes du pétrole russe.

Voici les faits et conclusions que nous pouvons tirer de l'Ouvrage de ces chimistes :

1° La comparaison du poids spécifique des carbures d'hydrogène du pétrole bouillant jusqu'à 130° avec le poids spécifique de l'hexane et de l'heptane du pétrole américain les a conduits à la même conclusion que MM. Lissenko et Biel, savoir que les carbures d'hydrogène du pétrole russe, bouillant à la même température que ceux du pétrole américain, ont une densité plus considérable.

2° L'étude de l'action de l'acide sulfurique, fumant sur un produit bouillant après plusieurs distillations entre 80° et 85°, les a conduits à penser que *le pétrole du Caucase ne contient pas d'hydrocarbures aromatiques.*

3° L'analyse de plusieurs produits de distillation les a menés à la conclusion que les carbures d'hydrogène du pétrole caucasien comparés à ceux du pétrole américain sont moins riches en hydrogène que les hydrocarbures du pétrole américain, et qu'*ils répondent tous à la formule* C^nH^{2n}.

4° Se basant sur des raisonnements que nous exposerons à la fin de cet article, ils affirment que *les carbures d'hydrogène* C^nH^{2n} *et les homologues hexahydrogénés de la benzine sont identiques.*

5° Le carbure d'hydrogène bouillant à 115°-120° n'est autre chose que de l'hexahydroxylène, car il donne du trinitro-isoxylène.

6° Quoique la fraction bouillant à 95°-100° ne leur ait pas fourni de nitrotoluène, ils la considèrent néanmoins comme consistant en grande partie en hexahydrotoluène, dont le point d'ébullition est 97°. Après le traitement avec l'acide nitrique de poids spécifique 1,38, ils obtinrent

$$C^7H^{13}Az^3,$$

tandis que le carbure d'hydrogène resté sans altération avait le point d'ébullition constant 101°-103°, et, d'après

les données de l'analyse et la densité de la vapeur, fut considéré par eux comme l'héxahydrotoluylène C^7H^{14}. Sur ce point, il est nécessaire d'observer ici que la formation du corps nitré $C^7H^{13}NO^2$ est en contradiction avec l'opinion que le carbure d'hydrogène qui lui avait donné naissance était de l'héxahydrotoluène, vu que tous ses homologues connus se changent facilement dans ces conditions en produits aromatiques nitrés, tandis que des produits de substitution directe sans perte de six atomes d'hydrogène sont inconnus. Le point d'ébullition de leur carbure d'hydrogène ne répond pas non plus à celui de l'héxahydrotoluylène qui bout à 97°.

7° Ces carbures d'hydrogène ne s'oxydent point par l'action de l'acide chromique et du permanganate de potasse.

8° MM. Beilstein et Courbatoff ont encore démontré que les hydrocarbures du pétrole ne forment pas de combinaisons directes avec le brome et ne donnent pas de produits d'oxydation caractéristiques, ce qu'ils considèrent comme une confirmation de leur opinion sur l'identité de ces hydrocarbures avec les carbures hexahydrogénés. Plus tard, après avoir adressé à la Société chimique de Pétersbourg notre première et brève Communication, dans laquelle nous faisions mention, entre autres, de l'action de l'acide sulfurique sur les carbures d'hydrogène du pétrole, MM. Beilstein et Courbatoff (1) publièrent les résultats de leurs recherches sur les carbures d'hydrogène plus volatils du pétrole des puits des Czars, près de Tiflis, dans lesquels ils avaient trouvé de la benzine, du toluène, du pentane, de l'isopentane, de l'hexane, ainsi que des homologues hexahydrogénés de la benzine, ces derniers étant en quantités minimes, d'où ils concluent que le pétrole du Caucase central consiste principalement en car-

(1) *Ber. chem. Gesellsch.*, 1881.

bures d'hydrogène saturés, tandis que celui du littoral de la mer Caspienne consiste en benzines hydrogénées.

La description plus détaillée de ce travail (1) nous fait voir que la présence du pentane et de l'isopentane n'a été déterminée que par leurs points d'ébullition et par leurs poids spécifiques; mais nous ne voyons pas que ces hydrocarbures aient été purifiés à l'aide de l'acide sulfurique fumant. Quant aux hydrocarbures hexahydrogénés, les auteurs ont conclu leur présence dans le pétrole des puits des Czars du seul fait que l'hydrocarbure bouillant à 115°-120° leur avait donné, par le traitement avec l'acide nitrique fumant, du trinitro-isoxylène. Nous prouverons plus tard l'erreur de ce procédé; néanmoins il est fort probable que le pétrole du Caucase central contient aussi des naphtènes, C^nH^{2n}.

Ainsi, comme on le voit, les travaux de ces chimistes se rapportent exclusivement aux carbures d'hydrogène bouillant à une basse température, qui ne forment qu'une partie relativement minime du pétrole du Caucase. Quant aux conclusions qu'ils émettent, il n'y a de juste que celle que le pétrole de Bakou contient une grande quantité de carbures d'hydrogène C^nH^{2n} qui n'entrent pas en combinaison directe avec le brome. L'honneur d'avoir constaté ce fait intéressant appartient sans contredit à MM. Beilstein et Courbatoff; mais leur opinion sur le caractère chimique de ces carbures d'hydrogène n'est pas fondée.

Presque à la même époque, des recherches sur le même objet furent faites par MM. Schützenberger et Jonine (2), mais leur attention se porta sur tous les carbures d'hydrogène, même sur ceux dont le point d'ébullition est bien au-dessus de 360°. Traitant les produits de distillation suc

(1) *Journal de la Société chimique russe.*

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCI, p. 823.

cessivement par de l'acide sulfurique fumant, de l'acide nitrique fumant et les faisant distiller en présence de sodium métallique, ils ont prouvé que tous les carbures du pétrole purifiés de cette manière répondent très approximativement à la formule C^nH^{2n}. Ces chimistes partagent en tout l'opinion de MM. Beilstein et Courbatoff sur la nature chimique de ces produits. Pour exprimer brièvement tant la *ressemblance* que la *dissemblance* existant entre les hydrocarbures hexahydrogénés et les paraffines, ils proposent pour cette série d'hydrocarbures la dénomination de *paraffènes*. L'action du chlore sur ces hydrocarbures ne leur a point fourni de produits stables. Les produits ainsi obtenus se décomposaient pendant la distillation, même à une pression moindre que la pression atmosphérique. L'action d'une solution de potasse alcoolique et d'acétate de potasse à froid n'a fourni avec ces chlorures que des produits résineux.

Traitant différents produits de distillation du pétrole, tant russe qu'américain, par le bromure d'aluminium en présence de l'acide bromhydrique, M. Gustavson (1) observa une décomposition très originale, en carbures d'hydrogène gazeux, de la série C^nH^{2n+2}. Il se forme en même temps une combinaison avec le bromure d'aluminium répondant à la formule constante $AlBr^3C^4H^8$, quel que soit l'hydrocarbure entrant en réaction; c'est ainsi qu'il a obtenu les mêmes résultats avec l'hexane, la paraffine ordinaire et avec les divers produits de distillation du photogène russe.

En achevant notre résumé, il nous reste encore à citer les observations de M. Mendéléieff (2), qui, après avoir expérimenté sur six espèces différentes de pétroles de Bakou, a trouvé que, après quatre ou cinq distillations fractionnées

(1) *Journal de la Société chimique russe*, 1881, p. 149.
(2) *Ibid.*, 1882, p. 54.

ils donnaient tous un produit qui bouillait entre 100° et 105°, poids spécifique 0,751-0,756 (15°). C'est un fait intéressant, en ce qu'il nous donne raison de croire que la différence entre le poids spécifique des espèces de pétrole de différentes sources dépend, non d'une différence de constitution chimique des mélanges dont elles sont formées, mais seulement des différentes quantités de leurs parties intégrantes bouillant à de certaines températures. On arrive à la même conclusion par la considération suivante.

Les distilleries qui se servent de pétrole de poids spécifiques différents obtiennent des produits de la même qualité. La différence des poids spécifiques des divers échantillons du pétrole brut ne s'exprime que par la quantité du rendement, les espèces plus lourdes donnant moins de photogène que les espèces plus légères. Voilà un résumé assez complet de nos connaissances, relativement au pétrole du Caucase. Nous ne faisons pas mention des recherches sur le goudron qu'on obtient pendant la fabrication du gaz, ni de celles qui n'ont pas encore été présentées d'une manière achevée, avec toutes les données nécessaires, et ne sont peut-être que d'une importance technique.

DÉTERMINATION DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DU PÉTROLE BRUT.

Coefficients de dilatation. — Quoique le coefficient de dilatation ait été déterminé par Deville pour différentes espèces de pétrole, nous ne croyons cependant pas inutile d'ajouter ici quelques nouvelles données, vu que les puits d'où l'éminent chimiste français avait reçu ses échantillons sont restés inconnus et qu'il est assez douteux que les matériaux en question aient été recueillis et transportés à Paris avec toutes les précautions nécessaires.

D'autre part, le coefficient de dilatation en correspondance avec le poids spécifique a une si grande importance

technique, que toute nouvelle observation qui vient s'ajouter aux anciennes donne la possibilité de tirer des conclusions générales plus justes. Le pétrole dont nous nous sommes servis dans ces expériences, comme aussi dans toutes les autres, nous a été envoyé de l'un des puits appartenant à M. Benkendorf. On le faisait passer du puits directement dans un tonneau de fer fermant hermétiquement, et de cette manière on le transportait à Moscou. La preuve de ce qu'il n'avait pas subi d'altération en route est que son poids spécifique, déterminé au moment de sa sortie de la source au moyen de l'aréomètre, était 0,871 (15°,5 R) et qu'à Moscou, à la même température, mais déterminé à l'aide du picnomètre, il était 0,8734. La différence de 0,002 peut s'expliquer soit par un défaut de précision de l'aréomètre, soit par une légère perte de gaz dissous dans le pétrole, car au moment de l'ouverture du tonneau une certaine pression se faisait sentir. Malheureusement un second échantillon du pétrole transcaspien, venant de la montagne dite *de Pétrole,* nous a été envoyé dans une bouteille de verre ordinaire, fermée par un bon bouchon. Il a évidemment été recueilli sans précautions particulières.

Pétrole de la source de Benkendorf (plateau de Balakhanne).

I.

				Poids spéc. relat. à l'eau à 4°.	Coefficient de dilat. α.
.....	gr 88,7728		gr 82,7323		
picnom.	33,7688		33,7683		
u.....	55,0040	Pétrole...	48,9640	0,8900	
	gr		gr		0,000784
°,8....	88,4197		81,2947		
»	33,7688		33,7683		
u.....	54,6509	Pétrole...	47,5264	0,8631	

II.

				Poids spéc. relat. à l'eau à 4°.	Coefficient de dilat. α.
	gr		gr		
T°.....	88,7728		82,7322		
o° picnom.	33,7678		33,7675		
Eau.....	55,0050	Pétrole..	48,9647	0,8900	
	gr		gr		0,000784
39°,8....	88,4190		81,2944		
»	33,7678		33,7675		
Eau.....	54,6512	Pétrole..	47,5269	0,8631	

La température de 39°,8 obtenue accidentellement a été retenue, parce qu'à 50° l'évaporation rend, selon M. Kopp, les résultats des pesées moins exacts. Lors de la détermination du coefficient de dilatation du pétrole, celui du verre du picnomètre a également été pris en considération, et dans deux essais a été trouvé égal à 0,000007975, chiffre très proche de 0,000007766, trouvé par Regnault pour le cristal. Deville accepte dans ses calculs le chiffre 0,00000866, M. Marek celui de 0,00000800.

Dans le Tableau suivant, on trouvera les données de vingt déterminations faites par Deville et par nous.

Numéros.		Poids spécifique 0°.	α.
1.	Pétrole de Parme (Neviana de Bosi)..	0,809	0,000963
2.	» léger de Pensylvanie.....	0,816	0,00084
3.	» américain du commerce.....	0,820	0,00086
4.	» du Canada.....	0,828	0,000883
5.	» de Schwabweiler.....	0,829	0,000843
6.	» de Virginie.....	0,841	0,000839
7.	» du Canada.....	0,844	0,001000
8.	» de Schwabweiler.....	0,861	0,000858
9.	» de Valachie.....	0,862	0,000808
10.	» de la Galicie orientale.....	0,870	0,000813

Numéros.		Poids spécifique 0°.	α.
11.	Pétrole de l'Inde (Ranguine).....	0,875	0,000774
12.	» du Caucase.....	0,882	0,000817
13.	» de la Galicie occidentale	0,885	0,000775
14.	» de l'Ohio.....	0,887	0,000748
15.	» du Caucase, de Benkendorf...	0,890	0,000784
16.	» de Hanovre, Edessa.....	0,892	0,000772
17.	» de l'Alsace, Bechelbronn.....	0,892	0,000793
18.	» de Valachie.....	0,901	0,000748
19.	» de Hanovre, Oberg.....	0,944	0,000662
20.	» » Witze.....	0,955	0,000641
21.	» de l'Alsace, Bechelbronn.....	0,668	0,000698

Il suffit d'un coup d'œil jeté sur ce Tableau pour s'apercevoir que, en général, le coefficient de dilatation diminue à mesure que s'élève le poids spécifique, quelle que soit l'origine du pétrole. Une différence dans la composition chimique des différentes espèces doit exercer une certaine influence sur ces chiffres, mais cette influence est évidemment faible. Elle se montre probablement dans les exemples où nous voyons une certaine déviation de la régularité générale, tels que les nos 4, 5, 8, 9, 10, 15, etc.

Il serait aussi très intéressant de comparer les coefficients de dilatation du pétrole avec ceux des huiles végétales, mais nous n'avons pu nous procurer de données suffisantes pour cela. Ne citons que les chiffres ayant rapport à l'huile d'olive (1). Poids spécifique (?); coefficient de dilatation, 0,000798. M. Hessler-Pisko (2) donne comme poids spécifique de l'huile d'olive jaune ordinaire 0,915 (17°, 2); Munke (3) donne pour le coefficient de dilatation de l'huile d'amandes de poids spécifique 0,9178 et 0,92 (t° ?), 0,000766.

(1) Wüllner, *Lehrbuch der experim. Phys.*, t. III, p. 79.
(2) Hessler-Pisko, *Lehrbuch der Technisch. Physik*, t. XXXIII.
(3) Marbach, *Physikalisches Lexikon*, t. I. p. 600.

A en juger par ces exemples, le pétrole du poids spécifique correspondant possède un coefficient de dilatation moindre.

Poids spécifique et point d'ébullition. — En comparant le poids spécifique du pétrole de la plupart des sources de la presqu'île d'Apchéron avec celui du pétrole de la Pensylvanie, on a depuis longtemps remarqué que le pétrole du Caucase possède une plus grande densité que celui de l'Amérique; le poids spécifique de ce dernier varie entre 0,816 et 0,850, celui du pétrole de Bakou de 0,855 à 0,885 et au-dessus; le pétrole de la Galicie tient le milieu entre celui des deux autres pays : son poids spécifique varie entre 0,835 et 0,895.

Conformément aux poids spécifiques du pétrole brut, la quantité de produits bouillant à une basse température est beaucoup plus considérable dans le pétrole américain que dans celui de Bakou, quoique ce rapport régulier soit quelquefois troublé.

Ainsi, M. Péroutz a obtenu du pétrole américain du poids spécifique 0,830 à 17°,5 :

	Pour 100.
De 60° à 200°.....	22
» 200° à 309°.....	15
	37

tandis que M. Weil, d'un pétrole d'un poids spécifique de 0,827, a obtenu :

	Pour 100.
De 65° à 200°.....	35
» 200° à 315°.....	50
	85

(1) Lissenko, *l'Industrie du pétrole*, p. 45.

M. Eichler a obtenu du pétrole d'Apchéron, poids spécifique, 0,870 :

	Pour 100.
Jusqu'à 100°	0,5
De 100° à 200°	15
De 200° à 300°	28
	43,5

Le pétrole du poids spécifique 0,891 a donné :

	Pour 100.
Jusqu'à 120°	1
De 120° à 200°	13
De 200° à 280°	12
	26

Il est généralement admis que le rendement moyen en photogène du pétrole caucasien est de 35 pour 100, celui du pétrole américain, d'environ 75 pour 100.

Les comparaisons faites entre le pétrole russe et celui de la Pensylvanie n'ont toujours porté que sur les quantités relatives des produits de distillation et encore ne comparait-on que les points d'ébullition tout seuls ou bien les poids spécifiques, quoiqu'il soit connu que les poids spécifiques des produits de la même température d'ébullition du pétrole du Caucase soient bien au-dessus de ceux des produits correspondants du pétrole américain. Cette observation a été faite par M. Lissenko pour les photogènes des deux pays, c'est-à-dire pour les produits qui ont été soumis à des purifications chimiques; mais, pour le pétrole brut, de telles expériences comparatives n'existent pas. Pour compléter ces Tables de comparaison, nous citons les chiffres obtenus pour le pétrole de M. Benkendorf du poids spécifique 0,882 à 17°, à côté de ceux qu'a trouvés

(1) *Bull. des natur. de Moscou*, t. XLVIII, p. 289.

M. Bolley pour le pétrole de la Pensylvanie, du poids spécifique 0,816.

Le commencement de l'ébullition est à 120° dans les vapeurs et 180° dans les liquides.

	Pour 100.	Poids spéc. +16.		Pétrole américain. Pour 100.	Poids spécifique
De 120° à 150°. .	0,5	»	De 120° à 150°...	19,7	»
» 150 à 200...	10,9	0,786	» 150 à 200...	8,85	0,757
» 200 à 250...	12,8	0,824	» 200 à 250...	15,23	0,788
» 250 à 320...	24,7	0,861	» 250 à 350...	20,70	0,809
	47,0			64,46	

D'après l'opinion générale, les produits qui composent le pétrole russe se distinguent non seulement par leur poids spécifique considérable, mais encore par le peu de paraffine se solidifiant à la température ordinaire ou dans un milieu réfrigérant qu'ils contiennent; ce n'est vrai que pour certains produits de distillation, puisque la quantité générale des parties solides contenues dans le pétrole brut n'a pas encore été déterminée. Il n'est pas difficile d'obtenir les paraffines solides, même du photogène américain. En en distillant un échantillon, nous avons obtenu 15 pour 100 bouillant au-dessus de 360° et se solidifiant à 0°, tandis que des produits de distillation du pétrole russe, bouillant à une température beaucoup plus élevée, ne donnent pas le moindre précipité à 0°. Mais si l'on considère qu'après la distillation du pétrole et des huiles minérales de graissage il reste encore 20 pour 100 de goudron, qui après la distillation donne près de 40 pour 100 de masse paraffinique, il est évident que l'opinion générale sur le peu de quantité de paraffine contenue dans le pétrole du Caucase est entièrement fausse. Mais il est vrai que les carbures d'hydrogène de notre pétrole sont beaucoup moins

volatils, et diffèrent probablement aussi par leur caractère chimique.

Polarisation circulaire. — La présence ou l'absence, dans quelques parties constituantes du pétrole, de la faculté de faire dévier le rayon polarisé forme une propriété très intéressante au point de vue des différentes théories relatives à l'origine de ce produit naturel. Comme on pouvait s'attendre à ce que, pendant la distillation, surtout des parties bouillant à une température élevée, cette faculté de déviation pourrait se perdre, on s'était servi pour l'expérience du pétrole du Caucase presque blanc, ayant une teinte jaune clair qu'il perd tout à fait par la filtration à travers le noir animal décoloré, à un tel point que, pour une longueur d'une colonne de 200^{mm}, le champ visuel de l'appareil polarisateur se distinguait assez clairement: notre échantillon *ne faisait point dévier le rayon.* La même chose a été observée par rapport à plusieurs autres produits de distillation tout à fait incolores.

Solubilité. — Le pétrole, et plus encore les résidus qu'on en obtient dans la fabrication du photogène, sont insolubles dans l'eau; mais cette insolubilité n'est pas absolue. Le pétrole communique à l'eau son odeur caractéristique, et il est facile de constater dans celle-ci des matières organiques à l'aide du permanganate de potasse en présence de l'acide sulfurique; l'eau, au contraire, se dissout sensiblement dans le pétrole, ainsi que dans les carbures d'hydrogène dont elle se compose et en plus grande quantité dans ceux qui bouillent à une basse température. Les carbures d'hydrogène du pétrole, comme les hydrocarbures en général, sont très hygroscopiques, et il suffit qu'ils soient exposés à l'air pendant un espace de temps assez court, pour que, à une nouvelle distillation, on puisse remarquer la présence de l'eau qu'on ne peut éloigner par le sodium métallique, mais assez facilement par le chlorure de calcium. Dans l'alcool rectifié (98°), le pétrole ne se dissout pas complète-

ment; il reste des produits résineux, insolubles même dans une très grande quantité d'alcool. Les résidus du pétrole se dissolvent naturellement encore moins facilement que le pétrole lui-même, et l'on peut dire qu'en général la solubilité des carbures d'hydrogène du pétrole est en raison inverse de leur température d'ébullition. L'acide acétique non dilué les dissout plus facilement que l'alcool; mais c'est dans l'éther que le pétrole, ainsi que ses résidus, se dissout le plus facilement.

Une des propriétés intéressantes du pétrole est celle de dissoudre certaines substances minérales, comme le prouve l'analyse des cendres des résidus. Comme le pétrole contient des acides à l'état libre, il est évident que les métaux se trouvent dans la solution à l'état de sels. Cette propriété des carbures d'hydrogène est encore inconnue en Chimie organique, et cependant il n'est pas douteux que les carbures d'hydrogène du pétrole dissolvent non seulement des sels, mais aussi des oxydes, quoique, à ce qu'il paraît, seulement en présence de combinaisons oxygénées, vu que, après les avoir fait bouillir longtemps avec le sodium, on ne remarque plus aucune coloration de ces carbures par les oxydes du fer et du cuivre. Les sulfures métalliques paraissent aussi être solubles; au moins nous pouvons l'affirmer pour les sulfures de plomb. M. Engler a aussi remarqué que beaucoup de métaux se dissolvent dans le pétrole en présence de l'air en formant des acides (1). M. Foll avance que les acides doubles formés par l'acide sulfurique avec une partie d'huile de paraffine ne sont pas décomposés par les alcalis, mais forment des sels qui ne sont pas entièrement insolubles dans l'huile (2). Ces acides doubles sont sans doute des sulfacides, dont il sera question plus tard. C'est sans doute sur cette faculté des carbures d'hy-

(1) *Ber. Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 2186.
(2) *Wagner's Jahresb.*, 1866, p. 676.

drogène de dissoudre des métaux qu'est fondé l'emploi du pétrole pour le nettoyage des métaux rouillés.

Puisque le pétrole est formé d'un mélange de carbures d'hydrogène, il doit évidemment posséder la faculté de dissoudre d'autres hydrocarbures gazeux, et ces derniers doivent y entrer en solution, d'autant plus facilement qu'ils sont eux-mêmes plus riches en carbone et qu'ils passent plus facilement de l'état gazeux à l'état liquide. Des essais que nous avons faits, par rapport à plusieurs produits de distillation du pétrole, sont venus confirmer cette hypothèse. Un essai préliminaire nous a montré que l'huile de graissage du poids spécifique 0,891 à 17° (l'oléonaphte n° II, de Ragosine et Cie) absorbe facilement l'isobutylène, augmentant en volume de manière que de 30^cc^ on en obtint environ 35^cc^, 2, du poids spécifique de 0,8658.

Un autre essai, fait avec plus de soin, a donné le résultat suivant : 25^cc^ d'huile s'accrurent, après saturation complète avec l'isobutylène, jusqu'à 30^cc^. Lorsqu'on chauffe dans un matras cette solution du gaz, celui-ci se dégage d'abord facilement ; mais, peu à peu, le dégagement se ralentit, et pour chasser les dernières traces du gaz dissous, il faut chauffer l'huile presque jusqu'à son point d'ébullition (280°). Le volume du gaz recueilli égalait 1100^cc^, ce qui fait 44^vol^ de gaz pour 1^vol^ d'huile, et pour chaque volume d'accroissement, 220^vol^ de gaz. En déterminant le rapport de cet accroissement de volume au volume d'isobutylène liquide qu'on obtiendrait en liquéfiant une quantité correspondante d'isobutylène gazeux, nous avons trouvé les données suivantes : 18^cc^ d'isobutylène condensé donnaient 4500^cc^ de gaz ; cela veut dire que 1^vol^ de butylène liquide répond à environ 250^vol^ de butylène gazeux à la température ordinaire. Prenant en considération les pertes inévitables et la différence des températures pendant les essais disposés de manière à ne donner que des chiffres approximatifs, nous pouvons en déduire que *le volume de*

l'huile s'accroît d'une quantité égale (approximativement) *à celle que donne le total du volume du gaz dissous, passé à l'état de liquide.* La différence de 30^{cc} provient tant des pertes et des erreurs dans les procédés que peut-être aussi de ce que tout le butylène ne s'était pas dégagé de l'huile.

Dans un autre essai, 30^{cc} d'un mélange de carbures d'hydrogène, bouillant entre 200° et 280°, s'accrurent, après la saturation avec l'isobutylène, jusqu'à 35^{cc}, 0 à 23°; ce carbure d'hydrogène avait, avant la saturation, le poids spécifique 0,8520, après la saturation, 0,8215 à 17°. Dans ce dernier cas, le dégagement final eut lieu pendant l'ébullition dans un appareil avec un condenseur.

L'oléonaphte n° I, poids spécifique 0,906, absorbe le butylène au commencement de l'expérience avec moins de rapidité, à cause de la grande densité de cette huile et de son peu de mobilité, empêchant le liquide de se mélanger assez promptement avec le gaz; mais aussitôt que, par la dissolution de ce dernier, l'huile devient plus liquide, l'absorption se fait d'une manière complète avec une couche du liquide de 0^{m}, 10 d'épaisseur, et après la saturation le poids spécifique s'abaisse jusqu'à 0,818.

En faisant passer à travers l'huile n° II du propane, le point de saturation est atteint beaucoup plus vite, et la quantité du gaz absorbé est beaucoup moindre que celle du butylène. Cette affinité chimico-physique entre les carbures d'hydrogène liquides et les carbures d'hydrogène gazeux, diminuant à mesure que la composition de ces derniers se simplifie, explique suffisamment pourquoi les gaz à l'état libre, accompagnant le pétrole, se composent principalement de méthane. Comme le plus simple de tous les carbures d'hydrogène, le méthane doit se dissoudre dans le pétrole plus difficilement que tous les autres.

Pour expliquer ce phénomène, nous croyons nécessaire de rappeler une règle de solubilité suivie par un grand

nombre de corps tant solides que liquides, savoir que les composés qui ont une constitution chimique analogue se dissolvent réciproquement avec plus de facilité que les corps à composition dissemblable. Or, les hydrocarbures suivent cette règle strictement. Quant à la solubilité des hydrocarbures gazeux dans les produits liquides, il est à croire qu'elle dépend non seulement de la propriété ci-dessus mentionnée, mais encore de la plus ou moins grande facilité qu'ils ont de se liquéfier. Cette propriété de certaines substances de se dissoudre les unes les autres ne doit pas être regardée comme étant le résultat d'une attraction purement physique entre les molécules et n'ayant rien de commun avec l'affinité chimique. C'est, tout au contraire, une action réciproque des molécules, laquelle rappelle à un très haut degré celle qui se manifeste pendant la formation de composés chimiques peu stables, tels que la solution de l'anhydride sulfureux dans l'eau, donnant de l'acide sulfureux facilement décomposable. Les hydrocarbures qui se liquéfient difficilement réagissent contre cette attraction par la tendance qu'ils ont de retourner à l'état gazeux. La force répulsive propre aux atomes des gaz prend le dessus sur l'attraction chimique des molécules du dissolvant, aussitôt que les conditions favorables, savoir une température basse et une pression plus ou moins grande, cessent d'agir. Voilà la raison de ce que les gaz de cette espèce sont facilement dégagés par leurs dissolvants. Quant aux gaz facilement liquéfiables, ils restent dans la solution à des températures plus élevées que celles auxquelles ils peuvent, à l'état libre, conserver l'état liquide. C'est ainsi que les hydrocarbures gazeux dissous dans le pétrole sont partiellement retenus par ce dernier et ne s'en dégagent définitivement qu'avec les vapeurs des hydrocarbures liquides pendant la distillation de ces derniers.

Entre autres propriétés caractéristiques du pétrole, nous trouvons encore remarquable le faible pouvoir de diffusion

de ses parties constituantes. Pendant la distillation d'une partie, bouillant de 200°-360°, nous avons observé que les produits de distillation se disposaient en couches bien tranchées lorsqu'on leur permettait de couler lentement le long des parois du récipient. Ces couches restent assez longtemps sans se confondre, bien que la différence de leur poids spécifique ne soit pas considérable, comme le fait voir l'expérience suivante. On distillait 100gr d'huile à l'aide d'un déphlegmateur, et les produits étaient reçus dans un entonnoir cylindrique; on obtint cinq couches des poids spécifiques suivants :

	Poids spécifique.	Différence.
Première couche inférieure	0,8578	0,0079
Deuxième »	0,8499	
Troisième »	0,8460	0,0039
Quatrième »	0,8412	0,0048
Cinquième »	0,8380	0,0032

Il serait intéressant de savoir pourquoi, dans des conditions où, avec l'élévation graduée de la température d'ébullition, s'élève aussi graduellement le poids spécifique, il se forme pourtant une division tranchée des couches. Cela dépend-il seulement de ce que, dans les intervalles correspondant aux couches, il existe une certaine température d'ébullition constante, ou bien faut-il en voir la raison dans la grande diversité de la composition chimique des différentes couches?

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU PÉTROLE.

Combustion élémentaire du pétrole. — Sainte-Claire Deville donne plusieurs analyses pour le carbone et l'hydrogène du pétrole caucasien brut. Dans deux échantillons des poids spécifiques 0,082 et 0,884 à 0°, l'analyse lui a montré l'absence de l'oxygène. Le même résultat a été obteuu par nous avec le pétrole de M. Benkendorf.

		CO^2.	H^2O.
I.	0,3050 donnèrent.....	0,9692	0,3665
II.	0,2632 »	0,8557	0,3190
III.	0,2787 »	0,8880	0,3306

ce qui correspond à

	C.	H.
I.....	86,65	13,35
II.....	87,01	13,22
III.....	86,89	13,18

Quoique l'application technique du pétrole et de ses produits nous fasse voir que, dans toutes les espèces du pétrole caucasien, il y a du soufre qui pendant la distillation se dégage en partie sous forme d'hydrogène sulfuré, en partie à l'état libre, en partie enfin sous forme de combinaisons sulfurées organiques, communiquant quelquefois aux produits de distillation une odeur fort désagréable, caractéristique des mercaptans et éthers sulfurés ; jusqu'à ce moment cet élément n'a pas encore été déterminé quantitativement. Notre pétrole indiquait par son odeur une grande pureté à cet égard ; pourtant la détermination du soufre, d'après la méthode de Sauer, a donné le résultat suivant :

4,2254^{gr} donnèrent 0,0197 de sulfate de baryte, ce qui correspond à 0,064 pour 100.

Des analyses du pétrole transcaspien donnèrent :

	CO^2.	H^2O.	C pour 100.	H pour 100.	Pour 100.
I.	0,2157....	0,6861	0,2367 soit	86,75	12,19 soit	98,94
II.	0,1370...	0,4364	0,1503 »	86,87	12,19 »	99,06

	SO^4Ba.	S pour 100.
III.	2,8237....	0,033	0,16

Ce pétrole contient évidemment presque 1 pour 100 d'oxygène

Ainsi, le pétrole transcaucasien, qui ressemble par son poids spécifique au *résidu* (¹), lui est aussi semblable par sa composition élémentaire. Par suite de la grande solubilité du soufre dans les hydrocarbures du pétrole, il y est sans doute contenu en grande partie à l'état libre et agissant comme tel, à une haute température, sur les matières organiques; il donne lieu à la formation de l'hydrogène sulfuré, qui se dégage toujours plus abondamment lorsqu'on soumet le pétrole à la distillation pour obtenir des huiles minérales lourdes, que lorsqu'on le distille pour le photogène seul. Des observations que nous avons faites dans les distilleries nous ont montré que, depuis le commencement jusqu'à la fin de la distillation des résidus avec des vapeurs d'eau surchauffées, il se forme de l'hydrogène sulfuré, et le dégagement le plus abondant a lieu au moment de la distillation des huiles les plus lourdes et que, vers la fin de l'opération, ses quantités deviennent moindres, évidemment parce que la plus grande partie du soufre a déjà réagi. Il est remarquable que, ensemble avec l'hydrogène sulfuré, il se forme aussi de l'acide sulfureux et même en plus grande quantité. Quand, par la réaction de ces deux composés l'un sur l'autre dans l'eau accompagnant les produits de distillation, l'hydrogène sulfuré est décomposé avec formation d'acides thioniques et de soufre libre, on reconnaît facilement la présence de l'acide sulfureux sous forme d'acide sulfurique, en agitant fortement les eaux de distillation avec l'air. C'est au commencement et à la fin de la distillation des résidus qu'il se forme le plus d'acide sulfureux; au milieu il y en a si peu, qu'il est entièrement décomposé par l'hydrogène sulfuré.

Par la combustion du pétrole, on obtient de la cendre contenant différents oxydes métalliques; comme la quan-

(¹) Nous nous servons ici de ce terme employé dans l'industrie pour désigner la partie du pétrole restée dans l'alambic après que le photogène a été distillé.

tité n'en est pas grande, nous avons pris pour l'analyse la cendre des résidus, où devaient se trouver concentrées toutes les matières minérales contenues dans le pétrole. La combustion du résidu filtré donna 0,14 pour 100 de cendres. La quantité moyenne des résidus du pétrole étant 60 pour 100, les cendres formeraient donc 0,09 pour 100 pour toute la quantité du pétrole. Elles consistent principalement en oxydes de calcium et de fer, en très petites quantités d'aluminium, de cuivre et traces d'argent.

Donnons encore ici les résultats de l'analyse du coke qui reste après la distillation à feu nu des parties du pétrole distillant déjà avec difficulté à l'aide des vapeurs d'eau surchauffées et formant dans les distilleries ce que l'on appelle le *goudron*.

La distillation de ce goudron est accompagnée d'une décomposition et d'une carbonisation considérables. La combustion d'un échantillon d'un tel coke a donné :

	Pour 100.
C.....	90,70
H.....	4,98
Cendres.....	2,5
S.....	0,7
O.....	1,2

Chauffé dans un creuset couvert, il donne 92,2 pour 100 de coke.

Détermination des acides. — La méthode employée par nous devait indiquer non seulement les acides libres, mais encore ceux qui se trouvent dans le pétrole sous forme de sels et d'éthers, pourvu qu'il y en ait de tels. Cette méthode consistait dans le traitement du pétrole et de ses résidus par une solution alcoolique de potasse caustique.

On faisait chauffer à 90° 700^{gr} des résidus pendant trois jours avec une solution alcoolique concentrée de potasse

caustique, en remuant souvent le mélange. Après cela on distillait l'alcool au bain d'huile à 115°-120°, on lavait le résidu, on faisait évaporer l'eau de lavage après l'avoir neutralisée partiellement avec l'acide chlorhydrique et l'on faisait digérer le résidu, auquel on avait ajouté beaucoup d'acide, avec de l'éther. La solution éthérée agitée avec une lessive de soude caustique se disposait en trois couches : la couche supérieure était formée d'éther, contenant les restes des hydrocarbures huileux ; la couche inférieure était une solution alcaline des acides ; la couche moyenne avait une coloration noire. Cette couche, qui ne se mélange pas avec les alcalis, a une odeur très désagréable, rappelant celle des mercaptans. Une expérience préalable nous avait montré que ces couches traitées par les acides minéraux donnent une résine d'une odeur très fétide. Cette résine est en partie soluble dans le carbonate de soude. Cette couche moyenne, contenant un excès de lessive, fut séchée au bain-marie, extraite de nouveau par l'éther et dissoute dans de l'eau, à travers laquelle on fit ensuite passer un courant d'acide carbonique, ce qui donne lieu à la séparation d'une masse résineuse. De cette manière nous avons obtenu 21^{gr} (3 pour 100) de résine soluble dans les alcalis caustiques, mais insoluble dans les carbonates alcalins. Le liquide dont s'était séparée la résine a été réuni avec la couche inférieure alcaline ; on l'a fait évaporer à siccité et on a lavé le résidu avec de l'éther. Après qu'il a été traité par l'acide sulfurique dilué, l'éther en extrait tous les acides huileux insolubles dans l'eau et une grande partie de l'acide acétique. Les eaux mères ont donné par la distillation un produit acide, ne réduisant pas à chaud l'oxyde de mercure (absence d'acide formique) et contenant de l'acide acétique. On secouait l'extrait éthéré des acides avec une petite quantité de solution faible de soude caustique pure, on l'acidulait jusqu'à faible réaction alcaline et on le précipitait en le fai-

sant bouillir avec une solution de chlorure de calcium. Après la séparation du précipité, le liquide filtré fut soumis à la distillation et l'eau condensée répandait l'odeur du phénol, dont la présence fut constatée par la réaction avec l'eau de brome. Après acidulation avec une petite quantité d'acide chlorhydrique, on fit continuer la distillation et l'on obtint des gouttes oléagineuses, difficilement solubles dans l'eau et rappelant par leur odeur l'acide éthylcrotonique; après que l'on eut encore ajouté de l'acide, l'huile qui distillait ensuite avait, de même que les vapeurs d'eau, l'odeur de l'acide valérique; après cela il reste dans la cornue une petite quantité d'acides d'une consistance résineuse, de couleur brune et ne distillant plus avec les vapeurs d'eau. L'acide se trouvant dans le précipité obtenu au moyen du chlorure de calcium rappelait par son odeur l'acide caprique; mais aucun de ces acides n'appartenait à la série des acides gras, parce que leurs sels d'argent se décomposaient facilement quand on les faisait bouillir avec de l'eau. La quantité des acides était trop faible pour qu'on pût les séparer les uns des autres. Nous bornant à ces essais pour constater la présence dans le pétrole d'acides *tout formés,* nous pûmes les chercher encore dans des produits bruts de la distillation du pétrole plus riches en substances de cette espèce. Jusqu'à présent nous avons soumis à l'essai les parties du pétrole bouillant à 250°-300°, l'huile solaire et l'huile du poids spécifique 0,9015. La plus grande quantité en a été obtenue du photogène brut et de l'huile *solaire.* Dans le produit de distillation dont on fabrique l'huile à graissage, il y a très peu d'acides. Des recherches sur ces acides n'entraient pas d'abord dans nos vues, mais dans la suite nous avons trouvé indispensable, afin de pouvoir donner une caractéristique complète du pétrole, de les étudier, ne fût-ce que superficiellement, d'autant plus que les résultats que nous avions obtenus par l'oxydation des hydro-

carbures du pétrole nous avaient fait douter de la justesse de l'opinion de MM. Eichler et Potylitzine, que ces acides appartiennent à la série grasse. En examinant l'eau accompagnant le pétrole, M. Potylitzine (1) obtint des acides qui, d'après la description qu'il en donne, ressemblaient beaucoup à ceux que nous avons tirés du pétrole. Comme le précipité d'argent de ses acides noircissait très vite à l'ébullition, ce chimiste en conclut qu'il y a dans le mélange de l'acide formique, quoique la réaction plus caractéristique du mercure ne nous en ait pas indiqué la présence. Nous ne voulons pas affirmer qu'il ne s'en trouve absolument pas dans le pétrole, et il est possible qu'il y en ait dans l'eau qui l'accompagne; nous voulons seulement attirer l'attention sur le fait que la propriété de ce composé, surtout à l'aide de la chaleur, appartient aussi aux sels d'argent des acides oléagineux du pétrole et de beaucoup d'autres acides organiques plus ou moins volatils avec les vapeurs d'eau. L'odeur de quelques acides du pétrole rappelle en effet beaucoup celle de plusieurs acides gras. Nous donnerons dans la suite les résultats de l'examen de ces acides; à présent, disons seulement qu'il est indubitable qu'on ne peut pas les rapporter à la série grasse. Dans l'eau qui accompagne le pétrole, il se trouve évidemment les mêmes acides que dans le pétrole lui-même.

Dans tous les produits de distillation nous avons trouvé des substances présentant les caractères du phénol, et dans les produits les plus lourds, il y a même plus de ces substances que d'acide. Quoique leur quantité soit toujours petite, ils exercent néanmoins une certaine influence sur les méthodes techniques du raffinage des huiles de graissage. Leur présence dans les acides non rectifiés se fait déjà sentir par l'odeur; elles brunissent vivement à l'air et sont

(1) *Journal de la Société chim. russe*, t. XIV, p. 300.

solubles dans les alcalis caustiques et non dans les carbonates alcalins.

Avant de passer à la séparation et à l'examen des parties constituantes du pétrole, nous avons cru nécessaire d'en prendre d'abord connaissance sous la forme brute qu'elles ont après la distillation, et après avoir subi un traitement qui n'eût pas pour objet de produire la séparation en individus chimiques. La pratique a toujours affaire à des mélanges très complexes dont les propriétés sont naturellement déterminées par les propriétés de leurs parties constituantes et ne se déclareront complètement qu'après que chacune de ces parties aura été étudiée à part et dans tous ses détails, ce qui probablement n'aura pas encore lieu bientôt, et pourtant quelques-unes de ces propriétés ont une très grande importance, tant dans la fabrication que dans l'application pratique des différentes parties du pétrole; de là l'utilité de connaître les propriétés des différents produits de distillation du pétrole, vu qu'elles représentent la somme des propriétés de ses parties constituantes. Sous ce rapport, la littérature relative au pétrole russe, comme aussi au pétrole des autres pays, ne nous fournit aucune donnée.

Quantité de l'oxygène. — Tout d'abord nous nous sommes occupés de l'oxygène contenu dans les différents produits de distillation du pétrole. Quoique la quantité des combinaisons oxygénées y soient petites et que leur présence soit à peine indiquée par l'analyse élémentaire du pétrole brut, dans celles des parties du pétrole dans lesquelles elles se trouvent en plus grande quantité, leur signification a une certaine importance. En donnant les résultats des analyses, nous devons faire observer que la combustion pour la détermination du carbone et de l'hydrogène s'effectuait toujours dans un courant d'oxygène dans un tube ouvert, ce qui donnait la possibilité d'obtenir des résultats très précis. C'était surtout important lorsqu'il

s'agissait de déterminer la composition des carbures d'hydrogène purs, comme aussi en vue de trouver l'oxygène, dont la quantité souvent ne dépassait pas celle de l'erreur ordinaire d'une analyse.

I. *Benzine* préparée à la distillerie moyennant l'appareil distillateur de Saval, sans avoir subi aucun traitement préalable par des réactifs; le poids spécifique était de 0,738 à 15°. Après une distillation dans le laboratoire, on avait pris la partie bouillant à 75°-85°.

0^{gr},1755 de substance donnèrent :

CO^2	0^{gr},5520
H^2O	0^{gr},2375

ce qui correspond à

	Pour 100.
C	84,22
H	15,02
O	0,76
	100,00

II. *Produit de distillation* 220°-230° reçu après quatre distillations fractionnées de l'huile solaire traitée par une solution alcaline.

0^{gr},3175 donnèrent :

CO^2	0^{gr},9460
H^2O	0^{gr},3870

ce qui correspond à

	Pour 100.
C	81,25
H	13,54
O	5,21
	100,00

III. *Huile solaire* du poids spécifique 0,880 (17°) non purifiée, produite à la distillerie. Pour l'analyse, on s'est servi de la fraction distillant sous la pression de 20^{mm} à 210°-220° après traitement avec une solution alcaline.

0^{gr},2385 de substance donnèrent

CO^2.....	0^{gr},7506
H^2O	0^{gr},2825

ce qui correspond à

	Pour 100.
C.....	85,82
H.....	13,15
O.....	1,13
	100,00

IV. *Produit de distillation brut* du poids spécifique 0,893 (17°) n'ayant pas subi le traitement avec la lessive, séchée par le chlorure du calcium.

	Pour 100.
C.....	86,72
H.....	12,50
O.....	0,78
	100,00

V. *Produit de distillation brut* du poids spécifique 0,900.

0^{gr},3306 de substance donnèrent

CO^2.....	1^{gr},0513
H^2O	0^{gr},3722

ce qui correspond à

	Pour 100.
C.....	86,72
H.....	12,50
O.....	0,78
	100,00

VI. *Produit de distillation brut* du poids spécifique 0,9045.

	Pour 100.
C	86,31
H	12,79
O	1,00
	100,00

VII. *Produit de distillation brut* du poids spécifique 0,915, distillé sous une pression de 20^{mm}; pour l'analyse, on s'est servi de la partie bouillant à 280°-330°.

0^{gr},2269 de substance donnèrent

CO^2	0^{gr},8235
H^2O	0^{gr},3050

ce qui correspond à

	Pour 100.
C	84,14
H	12,69
O	3,17
	100,00

Il suit de ces analyses que les parties du pétrole bouillant à une basse température (I) et aussi celles que l'on emploie dans la fabrication des huiles de graissage légères (IV, V, VI) contiennent une très petite quantité d'oxygène. Cette quantité croît avec l'accroissement du poids spécifique du produit jusqu'en 0,293, ou ce qui est la même chose avec l'élévation de son point d'ébullition (VI, VII), et atteint probablement son maximum dans le goudron, qui reste après la distillation à l'aide des vapeurs d'eau surchauffées des huiles minérales lourdes, vu que c'est ici que se trouvent concentrées toutes les matières résineuses du pétrole formant 3 pour 100 de *résidus*. La plus grande quantité de l'oxygène est contenue dans la partie du pétrole servant à la fabrication du photogène (II). Les huiles solaires ne contiennent, à vrai dire, de l'oxygène

que parce qu'il s'y trouve encore beaucoup de produits bouillant à une basse température, comme nous l'avons vu dans les distillations d'épreuve des produits du poids spécifique 0,865-0,895 mentionnées ci-dessus et aussi dans l'analyse II du produit obtenu par la distillation de l'huile solaire. Par conséquent, par une distillation plus soigneuse, unie à la déphlegmation, il est probablement possible d'obtenir sous forme d'hydrocarbures purs toute la partie du pétrole contenue entre le photogène et les huiles minérales lourdes. Nous verrons, par les analyses suivantes des produits de distillation fractionnée du photogène de Bakou ayant leurs températures d'ébullition à 228° et à 251°, que dans la masse principale du pétrole bouillant de 200°-300° se trouve une quantité notable de composés oxygénés d'un caractère neutre.

Le premier a donné d'après deux analyses :

	Pour 100.
C	86,12
H	13,33
O	0,55

Le second :

	Pour 100.	
C	84,13	84,48
H	13,70	13,47
O	2,17	2,05

La quantité relativement moindre d'oxygène s'explique par l'emploi de l'acide sulfurique pour la purification du photogène industriel, et aussi par celui du sodium, dont nous nous étions servis pendant la distillation fractionnée, vu qu'au début nous ne nous proposions pas de déterminer l'oxygène dans ces produits.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES DIVERS PRODUITS DU PÉTROLE.

L'acide sulfurique joue un rôle très important dans l'industrie du pétrole. C'est, pour ainsi dire, l'unique réactif employé à l'épuration tant du photogène que des huiles minérales lourdes, le lavage à l'alcali ne pouvant être considéré comme un procédé indépendant, vu qu'il ne sert qu'à l'élimination des acides restés dans les huiles après le traitement par l'acide sulfurique. Mais quoique, depuis de longues années, des millions de kilogrammes d'acide sulfurique soient annuellement employés dans les fabriques où se fait le raffinage tant des huiles minérales que des huiles artificielles obtenues par la distillation du lignite, son rôle chimique dans ces procédés n'avait pas été expliqué, et par rapport aux huiles minérales on n'avait pas même tenté de le faire. Les indications peu nombreuses que nous rencontrons dans la littérature technique du sujet se rapportent surtout à l'action de l'acide sulfurique sur l'huile paraffinique, produit brut d'où l'on tire la paraffine; mais ici nous nous trouvons également dans la sphère des conjectures plutôt que des faits réels. En raison de tout cela, les recherches sur l'action de l'acide sulfurique méritaient une attention particulière et nous nous sommes bientôt convaincus que, relativement au pétrole du Caucase, cette réaction présente un grand intérêt non seulement au point de vue technique, mais encore au point de vue chimique proprement dit; cela étant, et la lumière qu'on y porterait pouvant, à notre avis, avoir de l'influence sur les procédés techniques de l'épuration des différents produits de distillation du pétrole, nous avons consacré beaucoup de temps à cette partie de nos recherches.

Plus bas nous ferons connaître les résultats de recherches minutieuses sur l'action de l'acide sulfurique fumant sur les différents produits de distillation du pétrole

brut. Pour le moment, considérons cette réaction seulement à l'égard de l'acide sulfurique ordinaire et en partie dilué.

Le produit de distillation bouillant à 220°-230° contenant 5,20 d'oxygène et ayant le poids spécifique 0,8305 était mélangé avec trois fois son volume d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. On agitait le mélange pendant longtemps d'abord à la température ordinaire, puis en la chauffant jusqu'à 70°. L'acide prit une couleur rouge foncé. L'huile reprise par du carbonate de soude et séchée avec le chlorure de calcium fut analysée :

$0^{gr},2496$ de substance donnèrent :

CO^2	$0^{gr},7640$
H^2O	$0^{gr},3078$

$0^{gr},3325$ de substance donnèrent

CO^2	$1^{gr},0187$
H^2O	$0^{gr},4115$

ce qui correspond à

	Pour 100.	
C	83,47	83,54
H	13,70	13,75
O	2,83	2,71

Après cela la même portion fut soumise à un traitement systématique et trois fois répété par l'acide sulfurique concentré. On procédait de la manière suivante. Pour 3 volumes d'huile, on prit d'abord 1 volume d'acide; on élimina ce dernier, on le remplaça par une autre portion (pour 255^{cc} d'huile, 110^{cc} d'acide), après quoi le *volume* de ce dernier se trouva *augmenté* de 10^{cc}, tandis que celui de l'huile avait d'autant diminué. 250^{cc} de l'huile, séparée de l'acide, furent de nouveau agités avec 100^{cc} d'acide qui, cette fois, augmenta de 1^{cc}. La première portion de l'acide avait pris une coloration vert foncé, la

dernière n'avait qu'une légère teinte vert clair, tandis que l'huile s'était colorée en brun. On agitait le mélange chaque fois durant un quart d'heure. Après avoir été reprise par l'alcali et séchée par le chlorure de calcium, l'huile fut distillée. On n'en rejeta que les premières parties, chargées d'eau : le reste fut recueilli et analysé.

$0^{gr},2960$ donnèrent

CO^2	$0^{gr},9227$
H^2O	$0^{gr},3700$
	Pour 100.
C	85,01
H	13,88
O	1,11

Après cela, on fit bouillir pendant une journée et distiller sur du sodium métallique en rejetant de nouveau la première partie chargée d'eau, et l'on analysa le reste.

$0^{gr},2988$ donnèrent

CO^2	$0^{gr},9420$
H^2O	$0^{gr},3700$
	Pour 100.
C	85,97
H	13,76
	99,73

La *benzine*, contenant 0,76 pour 100 d'oxygène, les perdit entièrement après avoir été mélangée avec son volume d'acide sulfurique concentré et agité durant quatorze heures à une température modérée.

$0^{gr},1450$ donnèrent

CO^2	$0^{gr},4560$
H^2O	$0^{gr},1850$
	Pour 100.
C	85,75
H	14,21

La formule exige

	Pour 100.
C.....	85,78
H.....	14,21

Comme on le voit, les composés oxygénés s'éliminent très difficilement, non seulement par l'acide sulfurique dilué, mais même par un excès d'acide sulfurique concentré et encore la durée de l'action est-elle plus importante que la quantité de l'acide employé. Les résultats des deux analyses de photogène ci-dessus rapportées montrent que les produits industriels aussi *restent chargés d'une grande partie des composés oxygénés*. On peut dire la même chose des huiles lourdes de graissage.

La diminution sensible du volume de l'huile tient à ce qu'une partie des hydrocarbures contenus dans le mélange est absorbée par l'acide sulfurique et plus facilement même que certains composés oxygénés. Ce fait est encore prouvé par les essais directs avec différents produits de distillation d'où les composés oxygénés avaient été éliminés moyennant huit distillations fractionnées sur du sodium métallique. On changeait trois fois l'acide pris en excès. Ordinairement la dernière portion ne montrait qu'une coloration faible. Le produit de distillation soigneusement recueilli, lavé à l'alcali et séché, fut pesé :

Quantité du produit de distillation.		Quantité de SO^4H^2 pour 100.	Reste du produit.	Déperdition donnée pour 100.
o o	gr			
260-265....	970	55	830	14,4
265-270....	1642	101	1554	10
280-295....	445	40	385	14

Cette déperdition n'exprime pas encore tout ce qui peut être absorbé par l'acide sulfurique qui, dans ces conditions, n'élimine même pas tous les composés oxygénés, comme

il a été dit plus haut, car, en effet, les produits de distillation ayant déjà subi le traitement ci-dessus mentionné, réagissent ensuite très fortement sur l'acide de Nordhausen. Des essais nombreux ont montré que l'acide sulfurique *absorbe les parties les plus lourdes* qui entrent dans la composition du mélange bouillant à une certaine température. Les exemples suivants montreront la diminution considérable du poids spécifique.

Le produit de distillation brut du poids spécifique 0,913, après avoir été longtemps agité avec 12 pour 100 d'acide sulfurique, lavé et séché, ne donne que 0,907 de poids spécifique.

Le produit de distillation bouillant à 210°-220°, traité préalablement par l'acide sulfurique, lavé, séché et soumis à quatre distillations fractionnées sur Na, avait le poids spécifique 0,830; après le traitement par 30 pour 100 d'acide fumant on eut le poids spécifique 0,823. Le produit de distillation du poids spécifique 893, après le lavage à l'alcali, dessiccation et traitement par 12 pour 100 d'acide fumant, avait le poids spécifique 0,8815. L'analyse, avant le traitement par l'acide, avait donné :

	Pour 100.
C.....	86,72
H.....	12,50
O.....	0,78

Après l'épuration par 70 pour 100 d'acide, le poids spécifique ayant baissé jusqu'à 0,8700, l'analyse a donné :

	Pour 100.
C.....	86,24
H.....	13,63
	99,87

Afin de rendre plus claire l'action de l'acide sulfurique et de montrer quels sont les hydrocarbures qu'il élimine du

mélange dont les composés oxygénés ont été éloignés par l'alcali et le sodium, nous donnons ci-dessous les résultats de quelques analyses de différentes fractions obtenues par une distillation sur du sodium métallique maintes fois répétée.

POINTS D'ÉBULLITION.	C p. 100.	H p. 100.	REMARQUE.
200°-205°	86,50	13,77	Les trois dernières analyses se rapportent à des produits qui n'avaient pas subi le traitement par le sodium, et sont citées ici à cause de la quantité peu considérable d'oxygène qu'ils contiennent.
210°-215°	86,48	13,68	
230°-235°	86,55	13,40	
290°-300°	86,54	13,03	
75°-85°	84,22	15,02	
Poids spécifique 0,893	86,72	12,50	
» 0,9045	86,31	12,79	
La formule C^nH^{2n} exige	85,78	14,21	

Il faut faire observer que l'action du sodium ne se borne pas à l'élimination des composés oxygénés. L'expérience a fait voir que, lorsqu'on le fait bouillir avec n'importe quel produit de distillation du pétrole, il se forme une masse gélatineuse dont la quantité pour certains produits est très considérable et croît évidemment avec leur point d'ébullition. Il s'en forme encore après que l'analyse ne montre plus la présence d'oxygène. Pour savoir si l'air atmosphérique n'exerçait aucune influence sur la formation du dépôt, on fit l'expérience suivante. On fit bouillir l'hydrocarbure à 290°-300°, privé d'oxygène par une ébullition prolongée avec du sodium, comme le montre le Tableau ci-dessus, avec ce métal, en faisant passer un courant faible d'acide carbonique sec. Le dépôt gélatineux se formait encore plus rapidement qu'au contact de l'air. On prouva que la formation de ce dépôt dépend uniquement de la présence du sodium et non de la haute température en faisant bouillir en même temps deux portions, l'une avec le métal, l'autre sans métal : dans la première, il se

forma un précipité; la seconde se teignit seulement en brun. On sait que les hydrocarbures de la série de l'acétylène donnent, comme l'a montré M. Berthelot, lorsqu'on les chauffe avec les métaux alcalins, des dérivés dans lesquels une partie de l'hydrogène est remplacée par le métal; la même chose a été prouvée à l'égard de quelques hydrocarbures aromatiques, tels que le phénylacétylène. Pendant la distillation sur du sodium des hydrocarbures C^nH^{2n-8} et C^nH^{2n-10}, que nous avions obtenus, nous avons également observé la formation d'un dépôt gélatineux. Il est évident que, outre les composés oxygénés, le sodium élimine aussi des hydrocarbures riches en carbone, de sorte que, par ce procédé, nous n'obtenons que des notions approximatives sur les quantités relatives de carbone et d'hydrogène dans les produits du pétrole d'où les composés oxygénés ont été éliminés.

Lorsqu'on étend de beaucoup d'eau l'acide sulfurique qui avait été employé à l'épuration des produits de distillation du pétrole, il s'en sépare une mince couche d'une huile noire répandant une odeur fortement aromatique, tandis que la partie aqueuse contient en dissolution les sulfacides des hydrocarbures aromatiques. La quantité de la substance huileuse étant toujours très minime en comparaison de celle du produit dont on se sert pour l'essai, il est évident qu'elle se produit aux dépens des matières et n'est pas un des principes essentiels des produits de distillation du pétrole.

Cependant, pour en avoir une connaissance plus complète, nous avons étudié la substance huileuse du produit bouillant à 220°-230°, dont le traitement par l'acide de diverses concentrations a été décrit plus haut. On faisait reposer l'acide pendant quatre jours et l'on faisait couler la partie inférieure, complètement transparente, dans une grande quantité d'eau. L'émulsion obtenue de cette manière fut distillée avec des vapeurs d'eau jusqu'à ce qu'il

ne restât dans la cornue que quelques gouttes résineuses de couleur noire.

Le produit de distillation huileux d'une légère teinte jaune fut séché sur le chlorure du calcium et distillé, la plus grande partie bouillant à 220°-230°. Cette huile incolore, d'une forte odeur de camphre, est plus légère que l'eau et y est insoluble, mais se dissout facilement dans l'alcool.

$0^{gr},2575$ de substance donnèrent

CO^2	$0^{gr},7722$
H^2O	$0^{gr},2634$

ce qui correspond à

	Pour 100.
C	81,78
H	11,36
O	6,86

Le résultat de l'analyse se rapproche le plus de la formule $C^{15}H^{24}O$, qui exige

	Pour 100.
C	81,81
H	10,90
O	7,27

La matière en question n'était pas pure et, à cause de sa quantité peu considérable, ne pouvait être purifiée, de sorte que, à proprement parler, il ne peut être question d'en préciser la formule. L'intérêt du fait est que cette substance est riche en oxygène et prend naissance dans des conditions où les acides sulfo-alcooliques se décomposent facilement, donnant l'acide sulfurique et un alcool. Comme nous l'avons fait observer, ces produits accompagnent toujours les sulfo-acides. Que ce soient des homologues du camphres ou certains alcools non saturés, il est évident qu'ils se forment par la *combinaison d'hydrocarbures non*

saturés avec l'acide sulfurique et ensuite par la décomposition de l'acide sulfo-alcoolique par l'eau.

On sait que certains hydrocarbures non saturés se polymérisent facilement au contact d'une petite quantité d'acide sulfurique formant des produits d'un poids spécifique plus élevé. Afin de nous convaincre de la présence de tels hydrocarbures, dans les produits de distillation du pétrole, nous avons procédé de cette façon et nous avons trouvé que, en effet, le produit de distillation brut avait un poids spécifique 0,7950, repris par l'alcali à 170°, tandis que, après avoir été mis en contact et longtemps agité avec l'acide sulfurique étendu de $\frac{1}{5}$ d'eau, il montra 0,7960. L'acide étendu d'eau donne des traces d'huile ayant l'odeur de la térébenthine. La détermination du poids ayant été faite avec la balance de Westphal dans des conditions parfaitement égales et deux pesées ayant donné des résultats absolument identiques, nous attribuons la petite différence dans les poids spécifiques à une augmentation réelle de la densité; cette différence ne pouvait être grande, à cause de la quantité peu considérable d'hydrocarbures capables de se polymériser et aussi à cause du fait qu'une partie des hydrocarbures plus lourds est retenue par l'acide sulfurique, de sorte que le poids spécifique que l'on observe doit être considéré comme la différence produite par la condensation par suite de la polymérisation et par la diminution, par suite de l'élimination des parties les plus lourdes. MM. Beilstein et Courbatoff (1) ayant traité le produit de distillation bouillant à 80°-85° par l'acide sulfurique fumant, dans le but d'obtenir un hydrocarbure saturé, disent que le poids spécifique 0,733 (18°,5) s'était accru à 0,742 (18°). Cette augmentation du poids spécifique peut être expliquée par la formation de polymères, ce qui, probablement, entraîne aussi une élévation du point d'ébulli-

(1) *Ber. chem. Gesellsch.*, 1880, p. 1879.

tion qui n'a pas été déterminé dans cette occasion (¹). Enfin notre opinion est encore confirmée par les polymères qui se séparent de l'acide sulfurique après qu'on l'a agité avec des hydrocarbures bouillant à une basse température et qu'on l'a étendu d'eau. Ainsi, l'acide par lequel nous avons traité le produit de distillation 75°-80° donna avec l'eau un dépôt résineux d'une couleur brune et d'une odeur de térébenthine.

Les analyses citées, ainsi que beaucoup d'autres, montrent que l'acide sulfurique n'extrait pas des hydrocarbures du pétrole tous les hydrocarbures aromatiques, même après une agitation prolongée à chaud. Les produits de distillation traités par l'acide sulfurique contiennent toujours plus de carbone que n'en exige la formule C^nH^{2n}. Pour en montrer la quantité dans les différents produits de distillation, rapportons encore les résultats de l'action de l'acide sulfurique fumant.

On se servait dans ces expériences tantôt de produits distillés traités par le sodium et l'acide ordinaire, tantôt de ceux qui n'avaient été que lavés à l'alcali. La déperdition doit naturellement être mise sur le compte des hydrocarbures aromatiques et des composés oxygénés.

Une partie bouillant de 180°-190°, après quatre fractionnements sur du sodium fut à trois reprises longuement agitée, chaque fois avec 10 pour 100 de son poids d'acide fumant, et perdit 13 pour 100.

Une partie bouillant de 190°-200°, après avoir été préalablement traitée par l'acide sulfurique concentré et distillée quatre

(¹) L'augmentation du poids spécifique, dans le cas dont il est question, peut encore être expliquée par la circonstance que MM. Beilstein et Courbatoff, après le traitement par l'acide sulfurique, fractionnèrent l'hydrocarbure, ce qui avait pu amener l'élimination des parties plus légères. Quant à nous, pour déterminer le changement du poids spécifique sous l'influence de l'acide sulfurique, nous nous sommes toujours servis de la portion entière sans la distiller.

fois sur Na perdit, avec 30 pour 100 de l'acide fumant, 12 pour 100.

Une partie bouillant de 200°-210°, dans les mêmes conditions, perdit 14 pour 100.

Une partie bouillant de 210°-220, traitée après l'alcali par 30 pour 100 de l'acide fumant, perdit 7 pour 100.

Pour vérifier ces expériences, on se servit de produits de distillation obtenus du produit pris dans une distillerie du poids spécifique 0,829 (17°); après l'alcali et une distillation fractionnée à l'aide du déphlegmateur, on les traita directement par l'acide sulfurique fumant, on les lava à l'alcali, et on les sécha.

	Poids spécifique.	Pour 100		Poids spécifique.
		Acide.	Perte.	
220°-240° ...	0,838	40	7	0,829
245-250....	»	20	11	»
Au-dessus de 340.....	0,8700	40	13	0,8610
»	0,9045	40	10	»

Lorsqu'on mêle de l'acide, surtout de l'acide fumant aux hydrocarbures, il se forme toujours de l'acide sulfureux et des matières tout à fait noires, solubles dans l'eau comme dans l'acide. Pour éliminer les hydrocarbures aromatiques, il faut soigneusement agiter le mélange pendant un espace de temps assez long, en chauffant légèrement (pas au-dessus de 50°).

L'épuration par l'acide sulfurique nous fait obtenir des hydrocarbures de la série C^nH^{2n} qui ne changent plus sous l'influence de nouvelles quantités d'acide, ainsi que le montre l'analyse. Pour obtenir des hydrocarbures de cette série, on peut se servir aussi d'iode au lieu d'acide fumant. Nous avons fait bouillir pendant deux jours un produit bouillant à 204°-207°, traité préalablement par l'acide sulfurique ordinaire, avec 5 pour 100 d'iode; pendant l'opération, il y a eu un dégagement constant d'acide iod-

hydrique ; quelque temps après, il fut nécessaire de distiller l'hydrocarbure, vu que, au fond de la cornue, il s'était formé une couche de matière résineuse empêchant l'ébullition de se faire d'une manière continue et égale. Après que l'ébullition et la distillation eurent été répétées, ainsi que le traitement par une nouvelle quantité d'iode dont on emploie environ 10 pour 100, l'hydrocarbure répondait à la formule C^nH^{2n}.

0^{gr}, 2570 de la matière ont donné

CO^2	0^{gr}, 8055
H^2O	0^{gr}, 3245

ce qui correspond à

	Pour 100.
C	85,40
H	14,02

Cette manière d'opérer a été abandonnée, parce qu'elle est moins commode, et surtout parce que, ayant acquis la conviction que les substances mélangées aux hydrocarbures principaux, consistant en hydrocarbures formant des sulfacides, nous avons cru nécessaire d'en faire l'étude ; or l'iode détruit ces substances et ne laissent intacts que les hydrocarbures C^nH^{2n} (naphtènes).

Ordinairement les produits de distillation du pétrole, ceux que l'on obtient à feu nu, distillant jusqu'à 320°-360°, comme aussi ceux qui distillent du pétrole et ses résidus, à l'aide des vapeurs surchauffées, s'altèrent facilement ; pour la plupart, d'abord incolores, ils prennent peu à peu une teinte jaune ou même brune. Presque tous les produits de distillation bouillant à une basse température, ne changeant pas de couleur, l'intensité de la coloration augmente avec le point d'ébullition. Dans les distilleries, on a observé que cette faculté disparaît lorsqu'on traite les produits par l'acide sulfurique et avec plus de facilité dans les huiles légères. Nous réservant de revenir encore une

fois sur la question de la coloration, faisons ici mention de quelques expériences qui pourront, dans une certaine mesure, servir à l'expliquer. Lorsqu'on compare la rapidité et le degré de coloration des produits de distillation bruts et de ceux qui ont été lavés à l'alcali, on remarque facilement que les produits neutres *changent de couleur moins que les autres. Ce changement devient encore moindre avec l'élimination de tous les composés oxygénés.* Le produit tiré de l'huile solaire par une distillation poussée jusqu'à 360°, après une ébullition prolongée avec le sodium et une distillation fractionnée dans les limites de 5°-10° était composé d'hydrocarbures qui ne prirent qu'une légère teinte jaune au bout de deux ans, ayant été exposés aux rayons directs du soleil. Les bouchons ayant blanchi, il est évident que ce changement de couleur avait été produit par l'air ozonifié. Un hydrocarbure C^nH^{2n}, placé dans les mêmes conditions, n'avait pas changé du tout. L'influence de l'oxygène est encore plus évidente dans les expériences suivantes. L'huile solaire avait été distillée dans un faible courant d'acide carbonique et le liquide jaune clair versé dans deux matras dont l'un resta ouvert, tandis que l'autre fut rempli d'acide carbonique et fermé par un bouchon enduit de paraffine. Au bout d'un mois, le liquide du premier vase commença à brunir; celui du second finit par prendre la même couleur que l'autre à mesure que se faisait la diffusion de CO^2. Le produit de distillation brut du poids spécifique 0,900 avait, après distillation, une couleur rouge orangé; au bout de cinq jours, il avait changé au point que le liquide avait cessé d'être transparent et paraissait presque noir. Au contact du fer, ces hydrocarbures se colorent plus fortement et plus rapidement, ce qui dépend probablement de ce que l'oxydation s'effectue plus énergiquement et aussi de ce qu'une partie de l'oxyde se dissout dans l'huile non purifiée. Mais cette faculté de brunir a pour cause la présence de substances oxygénées facilement

altérables à l'air ainsi que de quelques hydrocarbures aromatiques non saturés C^nH^{2n} et C^nH^{2n-10}, comme nous le verrons plus tard.

Après tout ce qui a été dit, il n'est pas difficile de s'expliquer le rôle de l'acide sulfurique employé dans la fabrication des différents produits du pétrole. Notre théorie de l'action de l'acide sulfurique, que nous donnons plus bas, théorie qui se fonde sur les données que nous avons obtenues, conduit à la conclusion que la plupart des procédés techniques employés de nos jours dans cette production ont besoin de subir un changement.

Laissant là ces questions pour le moment, nous essayons maintenant de prouver l'erreur de l'opinion généralement répandue, que les huiles, tant celles qui servent à l'éclairage que celle qu'on emploie au graissage, ne consistent qu'en hydrocarbures. Quoique la quantité des composés oxygénés y soit moindre que celle des carbures d'hydrogène, il n'est pas à douter que les premiers jouent un rôle important. Nous pensons que c'est grâce à eux que le photogène russe, malgré son poids spécifique élevé et sa richesse en carbone, est propre à servir à l'éclairage, et que nos huiles de graissage se rapprochent, par leurs propriétés lubrifiantes, des huiles végétales et animales.

TRAVAUX PRÉALABLES.

Nous avions, au début, l'intention de borner nos recherches à certaines parties du pétrole, en commençant par celles bouillant à 200° et en finissant par les huiles les plus lourdes. Mais ayant obtenu des résultats qui ne s'accordaient pas, à beaucoup près, avec ceux qu'avaient trouvés MM. Beilstein et Courbatoff et en partie aussi MM. Schützenberger et Jonine, nous avons été obligés, pour trouver l'explication de ces contradictions, de porter nos expériences également sur les produits bouillant à de basses températures. Ceux qui bouillent au-dessus de 200°

présentent de grands avantages pour l'étude de leurs dérivés, que l'on pouvait espérer obtenir à l'état de pureté au moyen de la distillation fractionnée, ce qui ferait trouver plus tôt une réponse à la question sur la nature chimique des parties principales du pétrole. Nous ne nous étendrons guère ici sur la distillation fractionnée, qui formait naturellement la partie essentielle des travaux préalables.

Après l'épuration par voie chimique, il est difficile d'atteindre une grande pureté par la distillation, cette opération prenant beaucoup de temps et exigeant des soins particuliers; cependant les travaux de M. Schorlemmer, contenant des données détaillées sur la manière d'obtenir des hydrocarbures saturés du pétrole américain, et nos propres essais nous font croire que le pétrole du Caucase ne présente pas, sous ce rapport, de particularités tranchées, comme le pensent quelques chimistes russes, qui empêcheraient d'en tirer des produits à point d'ébullition aussi constant que ceux du pétrole américain. Dans les deux espèces, les individus chimiques présentant un mélange d'homologues et d'isomères ne peuvent être complètement isolés, et le produit que l'on obtient bout toujours dans certains intervalles; mais on peut, par une distillation fractionnée réitérée et accompagnée de déphlegmation, parvenir à ce que cet intervalle devienne peu considérable. En opérant parfois sur des quantités très considérables, nous sommes parvenus même à obtenir des produits à point d'ébullition constant. Pour obtenir une plus grande quantité de liquide à point d'ébullition constant, on fait bien de se servir d'un produit de fabrique dont le point d'ébullition varie de 10°, de manière que la température cherchée se trouve au milieu de cet intervalle; mais on se sert mieux encore des produits industriels tirés des appareils déphlegmateurs. Dans ce cas, il arrive que l'on obtient une dizaine de litres d'un liquide bouillant dans l'intervalle de 5° à la première distillation.

La difficulté qu'on a d'obtenir des produits bouillant à une température constante a fait naître l'opinion que cela dépend de l'inconstance des hydrocarbures du pétrole, qui se décomposeraient partiellement pendant la distillation. Quoique cette opinion n'ait guère de fondement et qu'elle soit démentie par le fait qu'un point d'ébullition constant s'atteint tout aussi difficilement dans les produits bouillant à une température élevée que dans ceux qui distillent à une température fort basse, pourtant nous avons cru utile de la vérifier par une expérience directe. Après le traitement par l'acide sulfurique concentré et par l'acide fumant, le produit de distillation bouillant après quatorze distillations à 242°,1-245° (correction faite) fut chauffé au-dessus de 360° pendant trente-cinq heures, dans des tubes scellés et remplis d'acide carbonique. Au bout de ce temps, aucun changement extérieur ne se fit remarquer, et, lorsqu'on fit distiller le liquide, il commença à bouillir à 237°,9 et distilla tout entier jusqu'à 245°,5, la partie principale passant de 241°,4-245°,5, c'est-à-dire qu'il ne s'était produit aucun changement.

Nous nous sommes servis pour nos recherches de produits de distillation de densités diverses que nous avaient fournis les raffineries Ragosine et Cie, ainsi que celle de la Compagnie russe américaine. La distillation se faisait au moyen d'un appareil vertical de cuivre contenant environ 20^lit^ du produit brut lavé préalablement à l'acide. L'appareil était muni d'un déphlegmateur métallique, système Le Bel.

Pour épurer définitivement les produits de distillation, on les agitait pendant plusieurs heures avec 10 pour 100 d'acide sulfurique fumant, que l'on rechangeait encore deux fois; les derniers 10 pour 100 d'acide furent employés à l'épuration de la seconde portion du liquide et ainsi de suite. Après avoir été lavées à l'alcali et distillées sur du sodium, les différentes fractions du liquide furent

de nouveau traitées par l'acide sulfurique fumant. Ce dernier ne contenant qu'une très petite quantité de sulfacides, on ne s'en servit point pour en obtenir des hydrocarbures aromatiques. Après cette opération, le produit fut encore agité ou même parfois distillé avec de l'acide azotique fumant, après quoi on n'observait plus de changement, ni dans la composition chimique du liquide, ni dans le point d'ébullition, le poids spécifique ayant seul baissé d'une manière notable.

HYDROCARBURES AROMATIQUES TIRÉS DU PÉTROLE.

Nos recherches n'ont porté que sur les sulfacides obtenus par l'acide fumant. Au début, nous avons essayé (dans les portions bouillant à 240°-250°, 180°-190, 190°-200°, 200°-210°) de séparer les hydrocarbures aromatiques les uns d'avec les autres, moyennant la cristallisation fractionnée de sels de soude des sulfacides correspondants. Après plusieurs vains essais, nous avons été convaincus qu'on ne peut séparer par ce moyen que les sels les plus difficilement solubles, et que l'on n'en peut faire usage pour la masse principale, à cause du peu de différence de solubilité des sels en question et de la ressemblance de leurs formes cristallines. Lorsqu'on se rappelle que les homologues de la benzine ont plusieurs isomères dont les points d'ébullition diffèrent peu et que plusieurs de ces hydrocarbures isomères donnent naissance à des sulfacides isomères, on comprend facilement la difficulté que présente la séparation des parties constituantes de tels mélanges. La pureté de ces sels ne se faisant pas connaître par des signes extérieurs, nous étions chaque fois obligés d'avoir recours à l'analyse élémentaire, ce qui exigeait beaucoup de temps, et encore n'étions-nous pas sûrs d'avoir affaire à un produit homogène et non pas à un mélange d'isomères, comme cela nous est parfois arrivé. La mé-

thode généralement suivie de déterminer les hydrocarbures, sous forme de chlorures et d'amides de leurs sulfacides, ne promettait pas beaucoup, dans ce cas, parce que nous avions au commencement affaire à des produits nouveaux, ou à d'autres dont les sulfacides étaient peu connus.

Benzine. — La benzine du commerce du poids spécifique 0,738 (15°) contient :

	Pour 100.
C.....	84,22
H.....	15,02

Après le fractionnement avec déphlegmation, on obtint 25 pour 100 bouillant à 75°-85°. On mélangeait 1^{lit} de cet hydrocarbure avec son volume d'acide sulfurique concentré, et l'on agitait pendant quatorze heures à une chaleur modérée. L'acide étendu d'eau donna un dépôt brun à odeur de térébenthine, mais on n'obtint pas de sulfosels par la saturation avec de la chaux. Le même hydrocarbure, agité avec une solution d'isatine dans de l'acide sulfurique, ne donna point la coloration de l'indophénine caractéristique pour la benzine, tandis que deux ou trois gouttes de benzine ajoutées à 50^{cc} de l'hydrocarbure lui firent immédiatement prendre une vive coloration bleue. Cela nous fait conclure que le pétrole ne contient point de benzine. Cependant M. V. Meyer (1) a montré dernièrement que la réaction dont nous venons de parler n'a pas toujours lieu, et qu'elle dépend du procédé dont on s'est servi pour la production de la benzine; c'est pourquoi il est nécessaire, avant de trancher la question, de répéter l'épreuve en faisant usage de l'acide fumant. Dans tous les cas, s'il y a de la benzine dans l'hydrocarbure dont nous nous sommes servis, la quantité en est très minime.

Le produit de distillation du poids spécifique 0,777 (17°) traité par 30 pour 100 de son poids d'acide fumant perdit

(1) *Ber. deutsche chem. Gesellsch.*, t. XV, p. 2893.

13 pour 100. L'acide, après élimination des hydrocarbures, mélangé avec une moitié de son volume d'eau, se transforma au bout de vingt-quatre heures en une masse cristalline demi-liquide. Les cristaux, séparés d'avec le liquide à l'aide de la pompe, furent dissous dans beaucoup d'eau et débarrassés d'une petite quantité d'hydrocarbures et de substances résineuses par l'ébullition et la filtration. Après plusieurs cristallisations consécutives de leur solution chaude dans l'acide sulfurique dilué, on obtint de l'acide sulfo-pseudocuménique pur. Une partie de cet acide fut transformée en sel de soude qui fut traité par le perchlorure de phosphore. Le chlorure formé fut dissous dans de l'alcool chaud, d'où il cristallisa sous la forme d'aiguilles fondant à 60°,5-61°. Or le chlorure de l'acide sulfo-pseudocuménique fond à 61°. En chauffant le chlorure avec une solution alcoolique d'ammoniaque, on obtint l'amide correspondant, qui, dissous dans de l'eau chaude, cristallisa sous forme de paillettes fondant à 175°-176°. En faisant subir ce traitement au sulfacide qui n'avait pas été suffisamment épuré, nous obtînmes un chlorure mêlé d'une matière huileuse, qui correspond évidemment à des sulfacides solubles dans l'acide sulfurique dilué. Leur quantité dans cette portion était notable, et c'était sans doute un mélange d'acides sulfoxyléniques et sulfotoluéniques. Cette partie du produit fut perdue, l'essai d'obtenir des hydrocarbures en chauffant leurs sels de chaux avec de l'acide chlorhydrique ayant manqué.

Le produit de distillation 156°-165° a été obtenu par deux fractionnements dans les limites de 10°. Traité par l'acide sulfurique fumant, il perdit 10 pour 100. Des sulfacides, c'était le sulfo-pseudocuménique qui prédominait: il fut obtenu à l'état libre, sous forme de sel de baryte, de chlorure et d'amide. Pour obtenir l'hydrocarbure à l'état libre, nous nous servîmes ici d'un procédé qui, autant que nous le sachions, n'a pas été employé auparavant. Ordi-

nairement on suivait la méthode de M. Beilstein, consistant dans la distillation par voie sèche du sulfacide. Cette manière de procéder produit une grande perte de substance à cause de la carbonisation qui a lieu; dans les derniers temps on décompose les sulfacides ou leurs amides en les chauffant à 150°-180° avec de l'acide chlorhydrique concentré dans des tubes scellés. C'est ainsi que nous avons obtenu les hydrocarbures que nous décrirons dans la suite. Ce procédé donne d'assez bons résultats, mais, comme il ne permet d'opérer qu'avec de petites quantités, nous avons essayé d'appliquer à l'acide sulfotoluénique la méthode à l'aide de laquelle on transforme les acides aromatiques en hydrocarbures, c'est-à-dire en le distillant avec l'hydrate de chaux. C'est par ce moyen qu'une partie de cet acide a été transformée en pseudocumène. L'hydrocarbure épuré par la distillation avec une solution faible de soude caustique et séché par le chlorure de calcium bouillait principalement à 169°.

Les sulfacides restés dans les eaux mères, après l'élimination des impuretés tant résineuses que volatiles, furent transformés en sels de baryte dont il n'y eut qu'une petite quantité. Ces sels donnèrent deux chlorures, l'un sous forme de prismes rhombiques bien développés fondant à 160°-161°, l'autre à l'état liquide. Le premier donne un amide qui, dissous dans de l'eau chaude, cristallisa sous forme d'aiguilles longues et minces fondant à 284°, en se carbonisant partiellement; l'amide du chlorure liquide présentait une masse épaisse et visqueuse, ne cristallisant pas même à — 12°. La quantité insuffisante de ces produits ne nous permit pas d'en déterminer la composition chimique; par leur point de fusion, ils ne répondent pas aux dérivés déjà connus des hydrocarbures C^8H^{10} et C^9H^{12}.

Le produit de distillation 180°-190° fut obtenu après quatre fractionnements sur du sodium; avec 30 pour 100 d'acide fumant, il perdit 13 pour 100. Les sulfacides furent

transformés en sels de chaux, qui, à l'état sec, furent épuisés par l'alcool en les faisant digérer à la température ordinaire et divisés ainsi en sels très solubles et en sels peu solubles.

Les sels facilement solubles présentent, après que l'alcool en a été chassé par la chaleur, une masse visqueuse fortement colorée; dissoute dans de l'eau, elle donne, par une cristallisation lente, un sel cristallin granuleux (II) et une petite quantité de sirop incristallisable (I). Le sel I fut transformé en sel de soude et celui-ci, après dessiccation, fut épuisé par l'alcool concentré. Sa solution aqueuse ne se décolore pas entièrement par le noir animal. L'essai que nous avons fait d'obtenir un acide incolore en précipitant par l'acétate de plomb basique et en décomposant ce dernier par l'hydrogène sulfuré n'a pas donné le résultat que nous en attendions. Après l'évaporation de la solution aqueuse et l'épuisement par l'éther, l'acide présentait un liquide jaune de consistance sirupeuse, ne cristallisant pas dans le dessiccateur. Il fut décomposé par l'acide chlorhydrique, à une température qui ne doit pas dépasser 150° (à 170° il y a eu carbonisation). Une petite quantité des hydrocarbures obtenus après deux distillations fractionnées donnèrent (correction faite) les produits bouillant à : 1° 178°,7-182°,7; 2° 182°,8-187°,6; 3° 187°,6-192°,6; 4° 192°,6-197°,5.

L'analyse de la première de ces fractions conduit à la formule $C^{10}H^{14}$.

0^{gr},2598 de la substance donnèrent :

CO^2	0^{gr},8535
H^2O	0^{gr},2450

ce qui correspond à

	Pour 100.
C	89,66
H	10,45

La formule exige

	Pour 100.
C.....	89,55
H.....	10,44

Ce liquide rappelle par son odeur le cymène ordinaire, mais se rapproche par son point d'ébullition plutôt de la diéthylbenzine bouillant à 178°-179°; il donne un sulfacide déliquescent dont le sel de baryte est très soluble, tandis que le sulfocyménate de baryte est peu soluble dans l'eau froide.

L'analyse de la fraction 187°,6-192°,6 répond à la formule $C^{11}H^{16}$.

$0^{gr},2700$ de substance donnèrent :

CO^2.....	$0^{gr},8830$
H^2O.....	$0^{gr},2555$

correspondant à

	Pour 100.
C.....	89,19
H.....	10,51

La formule exige

	Pour 100.
C.....	89,19
H.....	10,81

De tous les hydrocarbures connus répondant à cette formule, le corps dont il est question se rapproche, par son point d'ébullition, le plus de l'*isoamylbenzine* qui donne aussi un sulfacide déliquescent. Ne disposant pas d'une assez grande quantité de la substance, nous n'avons pu constater leurs points de ressemblance ou de différence, d'autant plus que les dérivés de l'isoamylbenzine sont encore peu étudiés.

Le sel de chaux cristallin (II) fut transformé en sel de soude, qui se déposa de sa solution aqueuse sous forme de

tablettes rhombiques microscopiques. Après des cristallisations réitérées d'abord dans l'eau, ensuite dans l'alcool chaud, nous obtînmes un sel incolore, cristallisant de l'eau en petites écailles à éclat soyeux, de l'alcool en tablettes rhomboïdales argentées.

A 150°, $0^{gr},4775$ de sel perdirent $0^{gr},0175$; $0^{gr},9065$ perdirent $0^{gr},0353$ d'eau, ce qui correspond à 3,66 et à 3,91 pour 100 d'eau de cristallisation. Par la combustion avec du chromate de plomb, $0^{gr},2834$ donnèrent :

CO^2	$0^{gr},5065$
H^2O	$0^{gr},1475$

$0^{gr},1790$ donnèrent $0^{gr},0545$ SO^4Na^2, ou en centièmes :

	Pour 100.
C	48,74
H	5,78
Na	9,86

Pour $C^9H^{11}SO^3Na$, il faut :

	Pour 100.
C	48,64
H	4,40
Na	10,36

Pour $C^9H^{11}SO^3Na + \frac{1}{2}Aq$ il faut 3,82 pour 100 d'eau.

Les eaux mères du sel précédent donnèrent, après plusieurs cristallisations, un nouveau sel qui, après un brusque refroidissement de sa solution alcoolique chaude, s'en déposa sous forme de petites paillettes. Après une dessiccation prolongée dans le dessiccateur, les cristaux perdirent à 150° 3,65 pour 100 d'eau, $0^{gr},5200$ cédant $0^{gr},0190$. Par la combustion dans une nacelle de platine avec du chromate de plomb et de l'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène, $0^{gr},4125$ donnèrent :

CO^2	$0^{gr},7755$
H^2O	$0^{gr},2020$
SO^4N^2	$0^{gr},1245$

ce qui répond à

	Pour 100,
C	57,27
H	5,40
Na	9,77

$C^{10}H^{13}SO^3Na$ contient :

	Pour 100.
C	50,84
H	5,50
Na	9,74

$\frac{1}{2}H^2O$ correspond à 3,67 pour 100.

La formule du sel cristallisé est $C^{10}H^{13}SO^3Na + \frac{1}{2}H^2O$.

Le sel de chaux difficilement soluble dans l'alcool donne un sel de soude qui, après deux cristallisations dans de l'alcool chaud, se sépare sous forme de petites écailles argentées (tablettes rectangulaires sous le microscope). Ce sel très soluble dans l'eau se dissout difficilement dans l'alcool froid. Pour déterminer l'eau de cristallisation à 150°, on prit $0^{gr},3290$ du sel séché dans le dessiccateur. La perte est égale à $0^{gr},0725$.

$0^{gr},2300$ donnèrent par la combustion

CO^2	$0^{gr},4415$
H^2O	$0^{gr},1270$

pour la détermination du soufre $0^{gr},2100$ donnèrent

SO^4Ba	$0^{gr},1935$

$0^{gr},4435$ donnèrent

SO^4Na^2	$0^{gr},1335$

ce qui correspond à

	Pour 100.
C	52,34
H	6,13
Na	9,64
S	12,13
Aq	22,03

$C^{11}H^{15}SO^3Na$ contient :

	Pour 100.
C	52,80
H	6,00
Na	9,20
S	12,80
H^2O pour 4Aq	22,37

ce qui donne la formule $C^{11}H^{15}SO^3N + 4H^2O$ pour le sel cristallisé.

Produit bouillant de 190°-200. — Les sels de chaux des sulfo-acides furent divisés en sels très solubles et en sels peu solubles dans l'eau, et, après que chacun d'entre eux eut été traité par l'alcool en sels très solubles, et en sels peu solubles dans l'alcool froid.

Le sel peu soluble dans l'alcool fut transformé en sel de soude, qui fut d'abord traité par une petite quantité d'alcool concentré et dissous ensuite dans de l'alcool dilué bouillant. Le sel qui se déposa de la solution refroidie fut de nouveau dissous et cristallisé. Les analyses après chacune des cristallisations donnèrent la formule

$$C^{10}H^{13}SO^3Na + \tfrac{1}{2}Aq.$$

$0^{gr},8075$ perdirent à 150° $0^{gr},313$, ce qui correspond à 3,9 pour 100 d'eau de cristallisation.

I. $0^{gr},3490$ donnèrent :

CO^2	$0^{gr},6440$
H^2O	$0^{gr},1795$

la détermination du Na a été manquée.

II. $0^{gr},2380$ donnèrent :

CO^2	$0^{gr},4410$
H^2O	$0^{gr},1250$
SO^4Na	$0^{gr},0730$

$CO^{10}H^{13}SO^3Na$ exige :

	Pour 100.		
	I.	II.	
C.....	50,32	50,53	50,84
H.....	5,76	5,13	5,50
Na.....	»	9,93	9,74

Deux analyses du même sel cristallisé de sa solution aqueuse donnèrent les mêmes résultats :

$0^{gr},2410$ donnèrent :

CO^2	$0^{gr},4543$
H^2O	$0^{gr},1290$
SO^4Na	$0^{gr},0720$

$0^{gr},2650$ donnèrent :

CO^2	$0^{gr},4955$
H^2O	$0^{gr},1400$
SO^4Na	$0^{gr},0794$

$0^{gr},5400$ perdirent à 150° $0^{gr},0210$ d'eau à 3,9 pour 100.

	Pour 100.	
	I.	II.
C.....	50,41	50,98
H.....	5,94	5,66
Na.....	9,66	9,58

Ce sel chauffé à 150° avec de l'acide chlorhydrique concentré donna naissance à un hydrocarbure cristallin qui se sublimait facilement pendant la fusion en formant des paillettes minces, irisées, fondant à 78°-80°. Cette propriété le fait reconnaître pour de la *tétraméthylbenzine* (*durol*), qui fond à 79°-80° et bout à 193°-195.

L'acide sulfodurolique, si nous ne nous trompons, n'a pas encore écrit jusqu'à présent. Nous l'avons obtenu en faisant bouillir son sel de baryte avec de l'acide sulfurique

dilué. Lorsqu'on évapore sa solution aqueuse, il apparaît sous forme d'aiguilles cristallines plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide; l'acide chlorhydrique concentré le précipite de ses solutions sous forme de paillettes cristallines.

Le sel de soude cristallise en petites lames de sa solution aqueuse chaude. Il est très peu soluble dans l'alcool concentré froid; de l'alcool dilué chaud, il se sépare sous la forme d'une masse granuleuse, efflorescente. Le sel contient $\frac{1}{2}H^2O$, tant celui qui cristallise de la solution aqueuse que celui qui se sépare de la solution alcoolique.

Le sel de baryte est fort peu soluble dans l'eau et très caractéristique. Lorsqu'on verse du chlorure de baryum dans une solution bouillante et très étendue du sel de soude, le vase tout entier paraît se remplir de groupes de cristaux en forme de lamelles excessivement minces. A 170° ce sel se carbonise; dissous et cristallisé une seconde fois, il donne un sel basique; à 19°, 0,78 parties de sel se dissolvent dans 100 parties d'eau, selon la moyenne de deux déterminations.

Ce sulfo-acide formait la masse principale du sel de chaux peu soluble (1). Le sel de soude sec ne réagit pas sur $PhCl^5$ à la température ordinaire, mais facilement, lorsqu'on le chauffe au bain-marie, formant une masse semi-liquide qui se prend quand on la fait refroidir; avec de l'eau, il se forme immédiatement des cristaux blancs en forme d'aiguilles insolubles dans l'eau tant froide que bouillante, et même dans de la soude caustique diluée et bouillante. Après une cristallisation répétée de leur solution éthéré, les cristaux du chlorure fondaient à 97°-99°.

(1) Comme nous ne nous attendions pas à obtenir un hydrocarbure cristallin, nous prîmes la masse cristalline qui s'était séparée à 150° avec HCl pour un sel non décomposé, et nous continuâmes à chauffer jusqu'à 170° et ensuite jusqu'à 200°; ce qui amena une forte carbonisation. De cette manière, la plus grande quantité du sel fut perdue.

Après que les sels de solubilité moyenne eurent été cristallisés à plusieurs reprises de l'alcool concentré et chaud, des sels de soude se séparèrent sous forme de tablettes obliques reconnaissables sous le microscope. L'analyse des diverses fractions a montré qu'ils répondent complètement à la formule

$$C^{10}H^{13}SO^3Na + \tfrac{1}{2}Aq.$$

Ces sels ressemblent au sel correspondant de la partie bouillant à 180°-190°, tant par leurs formes cristallines que par la propriété qu'ils ont de former avec le chlorure de baryum des précipités cristallins de leur solution chaude de concentration moyenne lorsqu'on l'a fait refroidir.

Le sel de soude le plus facilement soluble dans l'alcool fut obtenu sous forme de petites aiguilles plates. Il donna un précipité granuleux très peu abondant avec $BaCl^2$ après le refroidissement complet du mélange des solutions. Ce sel a également pour formule

$$C^{10}H^{13}SO^3Na + \tfrac{1}{2}Aq.$$

$0^{gr},7240$ donnèrent :

CO^2	$1^{gr},3403$
H^2O	$0^{gr},3482$
SO^4Na^2	$0^{gr},2186$

ce qui équivaut à

	Pour 100.
C	50,48
H	5,34
Na	9,78

Son chlorure est liquide. Chauffé avec de l'ammoniaque le chlorure donna un amide qui, après avoir été repris par une petite quantité d'éther pour éliminer les parties huileuses et avoir cristallisé de sa solution chaude, fondait à 164°-167°.

Les sels de chaux très solubles dant l'alcool ne cédaient pas la quantité entière de l'alcool lorsqu'on les faisait distiller et restaient à l'état de sirop coloré. On ajoutait de l'eau, on laissait reposer assez longtemps et l'on filtrait pour séparer les agrégats mamelonnés qui s'étaient formés. Tous les sels incristallisables furent transformés en sels de soude, ceux-ci épuisés par une quantité insuffisante d'alcool et le reste non dissous réuni aux sels moins solubles; ceux qui s'étaient dissous donnèrent un sel sous forme de poudre après qu'ils eurent été plusieurs fois cristallisés dans l'alcool. Ce sel qui contenait de l'eau de cristallisation se carbonisait à 150°. Séché, il avait pour formule $C^{10}H^{13}SO^3Na$.

$0^{gr},4700$ donnèrent :

CO^2	$0^{gr},8740$
H^2O	$0^{gr},2270$
SO^4Na^2	$0^{gr},1417$

ce qui équivaut à

	Pour 100.
C	50,70
H	5,36
Na	9,78

Les hydrocarbures obtenus de ce sel bouillirent, correction faite, à : 1° 184°-187°,6; 2° 187°,6-189°,7; 3° 189°,7-191°,9; 4° 191°,9-196°.

Le sel de chaux cristallin mamelonné, épuisé plusieurs fois par l'alcool, fut réuni au sel peu soluble décrit plus haut et celui qui s'était dissous dans l'alcool fut transformé en sel de soude cristallisant de sa solution alcoolique en tablettes obliques microscopiques de la formule

$$C^{10}H^{13}SO^3Na + \tfrac{1}{2}Aq.$$

Ce sel à l'état sec est fort hygroscopique; de l'eau chaude,

il cristallise en paillettes ; avec le chlorure de baryum, il donne un précipité cristallin pareil à celui que donnaient les sels de soude obtenus du sel de chaux peu soluble ; mais, dans ce cas, nous avons évidemment une substance homogène, vu que deux déterminations de la solubilité du sel de baryte donnèrent des résultats semblables. Dans 100 parties d'eau à 19° il y eut $0^{gr},661$ et $0^{gr},624$. A 150° il se carbonise. A notre regret, l'hydrocarbure de ce sel fut perdu, s'étant carbonisé à 170°, lorsqu'on le chauffait avec l'acide chlorhydrique. Une petite quantité du sel dont nous disposions encore donna à 150° un hydrocarbure distillant sans résidu à 190°-195°. Cela pourrait être *l'isodurol* dont M. Bielefeld fixe le point d'ébullition à 195°-197°, et dont le sulfosel de soude contient $\frac{1}{2}H^2O$ de cristallisation et ne se carbonise pas à 180°, tandis que le sel de baryte cristallisant en agrégats formés d'aiguilles se décompose à 130° (1).

De tout ce que nous venons de dire, il suit que, dans le produit distillant à 190°-200°, il ne se trouve d'autres hydrocarbures aromatiques que différents isomères du cymène, tels que le durol, l'isodurol et d'autres. Quant à ces derniers, il est difficile de déterminer leur structure chimique. Les amides que nous avons obtenus ne répondent par leur point de fusion à aucun des amides connus des acides $C^{10}H^{13}SO^3Na$. Par le peu de solubilité du sel de baryte et par le point d'ébullition de l'hydrocarbure, 185°, il rappelle plus qu'autre chose l'éthylxylène symétrique, mais l'amide de son sulfacide n'est pas connu (2).

Le produit distillant à 200°-210° perdit avec l'acide fumant 14 pour 100. Ici, comme dans le cas précédent, les sels sodiques des sulfacides se divisaient en sels peu so-

(1) *Ann. Ch. Ph.*, t. CXCVIII, p. 380.

(2) WROBLEWSKI, *Ann. Ph. Ch.*, t. CII, p. 217; JACOBSEN, *Ber.*, t. VII, p. 1434.

lubles et en sels se dissolvant facilement dans l'alcool. Le sel le moins soluble eut après plusieurs cristallisations un air tout à fait homogène, mais des analyses donnèrent la preuve que c'était un mélange de deux sels, savoir: $C^{10}H^{13}SO^3$ et $C^{11}H^{13}SO^3$.

La même chose fut prouvée pour l'hydrocarbure séparé de ce sel et bouillant, après deux distillations, en grande partie à environ 197°. Par le refroidissement, il s'en dégagea un hydrocarbure cristallin qui se trouva être du *durol*. La partie restée liquide réagissait fortement sur le brome et forma un bromure cristallin distillant à environ 315°; dissous dans de l'alcool chaud et cristallisé, il fondait à 200°-203° et se congelait à 197°. Par son point de fusion, il ressemble au dibromo-durol, qui fond à 202°-203°. Le monobromo-isodurol, s'en rapprochant beaucoup par son point de fusion (199°), s'en distingue par son point d'ébullition, qui, selon Bielefeld, est 252°-254°. Évidemment la partie liquide de l'hydrocarbure était un mélange de durol et de diéthyltoluène, dont il sera question plus loin.

Les sels de soude très solubles sont tout à fait incristallisables. Tous ces sels ensemble avec les restes les plus solubles des autres cristallisations ont été décomposés à 150° par l'acide chlorhydrique. L'hydrocarbure qui en fut obtenu bouillait à 195°-200°. Le reste distillait à 260°, et il resta encore une petite quantité d'un liquide épais. Après plusieurs distillations avec déphlegmation sur du sodium et en dernier lieu sans déphlegmation, on obtint à partir de 191°,4 jusqu'à 219°,5, corrections faites, huit produits bouillant dans les limites de 2°; le premier et surtout le dernier étaient les moins abondants; la plus grande quantité distillait entre 200° et 208°: aucun d'eux ne montra les moindres traces de cristallisation à —18°. Voici les analyses de quatre de ces fractions.

	Point d'ébullition.		Pour 100. C.	Pour 100. H.	Poids spécifique à 0°.
I.	191°,4-196°,6	contient....	89,44	10,62	0,8969
II.	199,8-201,9	»	89,23	10,76	0,9021
III.	205,6-208,1	»	89,92	10,90	0,9100
IV.	213,5-219,5	»	90,14	10,11	0,9296

$C^{10}H^{14}$ contient :

	Pour 100.
C.....	89,55
H.....	10,44

$C^{11}H^{16}$ contient :

	Pour 100.
C.....	89,19
H.....	10,81

Quoique l'analyse II ait donné des résultats qui se rapprochaient de la formule $C^{11}H^{16}$, la différence dans la composition des homologues est si petite que l'on ne peut par l'analyse trancher cette question. Les analyses III et IV montrent qu'à partir de 205° la quantité d'hydrocarbure plus riche en carbone que C^nH^{2n-6} augmente. Le point d'ébullition monte rapidement en même temps qu'on remarque une tendance à former des polymères.

La présence du *diéthyltoluène* $C^{11}H^{10}$ est prouvée, pour l'hydrocarbure bouillant à 199°,8-201°,9, par la formation de son bromure. Ce bromure se dissout difficilement dans l'alcool concentré et cristallise de sa solution chaude en longues et fines aiguilles fondant à 206°,5. Le diéthyltoluène symétrique bout à 198°-200°; son tribromure fond à 206° et n'est que fort peu soluble dans l'alcool froid. Un bromure semblable a été obtenu de la fraction 205°-208°. Les fractions bouillant à des températures supérieures réagissent aussi très facilement avec le brome en formant des produits cristallins très peu solubles dans l'al-

cool, mais de fusibilité différente; ainsi le bromure de la fraction 213°-219° fond à 188°-190°.

Le produit de distillation 240°-250° fut d'abord traité par de l'acide sulfurique et du sodium et quatre fois fractionné, ensuite mélangé et agité avec 40 pour 100 d'acide fumant. Lorsqu'on sature les acides par de la chaux et que l'on en fait évaporer une solution très étendue, on obtient un sel fort peu soluble. Malheureusement, la formation en fut remarquée trop tard et ce sel fut en grande partie perdu, parce qu'il fut rejeté avec le sulfate et le carbonate de chaux se précipitant au commencement de l'évaporation. Ce sel de chaux paraît être également peu soluble dans l'eau chaude et dans l'eau froide. Lorsqu'on le fait bouillir avec du carbonate de soude, il se transforme facilement en sel de soude peu soluble dans l'eau froide, et se dissolvant facilement dans l'eau chaude. Après des cristallisations plusieurs fois répétées, nous avons obtenu ce sel en grandes paillettes homogènes fort jolies, à reflet argenté.

$1^{gr},3810$ perdirent à 150° $0^{gr},0895$, ce qui correspond à 6,48 pour 100.

I. $0^{gr},4458$ donnèrent par la combustion avec du chromate de plomb

CO^2	$1^{gr},3120$
H^2O	$0^{gr},2690$

II. $0^{gr},4458$ donnèrent

CO^2	$0^{gr},9358$
H^2O	$0^{gr},1845$

III. $0^{gr},1706$ donnèrent

SO^4Na^2	$0^{gr},047$

ce qui correspond à

	Pour 100.		
	I.	II.	III.
C...	57,62	57,24	»
H...	4,81	4,59	»
Na..	»	»	8,92

$C^{13}H^{13}SO^3Na^2$ contient

	$C^{13}H^{13}SO^3Na^2$ pour 100.
C	57,35
H	4,77
Na	8,48
H^2O	6,61

La formule du sel cristallin est

$$C^{13}H^{13}SO^3Na + H^2O.$$

Ce sulfacide d'un hydrocarbure de la série C^nH^{2n-12} forme un sel de baryte si peu soluble, qu'une solution diluée du sel de chaux donne avec le chlorure de baryum un précipité abondant.

L'hydrocarbure $C^{13}H^{14}$ est peut-être l'un des isomères des *propylnaphtalines*. La méthylnaphtaline bout à 231° (Fittig et Remsen) et l'éthylnaphtaline obtenue dernièrement par Marchetti à 251°.

La solution concentrée des sulfosels de chaux, qui font la plus grande partie du produit de la réaction avec l'acide sulfurique, contient des variétés amorphes très solubles dans l'eau et dans l'alcool ; mais, lorsqu'on les laisse longtemps en contact avec de l'eau, une partie de ces sels passe à l'état de masse cristalline grenue, qui après cela n'est que fort peu soluble dans l'eau comme dans l'alcool. On obtient deux espèces de sels de soude correspondant à ces sels de chaux, les uns se dissolvant facilement dans l'alcool, les autres difficilement.

Le sel peu soluble cristallise de sa solution alcoolique étendue et chaude en paillettes homogènes aiguillées qui, étant dissous dans l'alcool plus concentré, forment des cristaux à forme peu déterminée.

$1^{gr},0040$ de sel perdirent à 150°

	Pour 100.
$0^{gr},1335$	13,29

I. $0^{gr},2670$ donnèrent

CO^2.....	$0^{gr},3902$
H^2O.....	$0^{gr},0810$
SO^4Na^2.....	$0^{gr},1025$

II. $0^{gr},3479$ donnèrent

SO^4Na^2.....	$0^{gr},1334$

Nous avons obtenu

	Pour 100. I.	II.
C.....	39,85	»
H.....	3,37	»
Na.....	12,43	12,42
S.....	17,39	»

$C^{12}H^{12}(SO^3Na)^2$ contient

	$C^{12}H^{12}(SO^3Na)^2$ pour 100.
C.....	39,77
H.....	3,31
Na.....	12,70
S.....	17,69

C'était par conséquent un sel d'un disulfacide

$$C^{12}H^{12}(SO^3Na)^2 + 3H^2O,$$

contenant 12,98 pour 100 d'eau de cristallisation, correspondant à un hydrocarbure $C^{12}H^{14}$.

Le sel de baryte a été obtenu sous forme de paillettes brillantes fort jolies, en ajoutant du chlorure de baryum à la solution aqueuse chaude du sel de soude. Sa formule est

$$C^{12}H^{22}(SO^3)^2Ba + 6H^2O.$$

Il se dissout très difficilement dans l'eau froide, un peu plus facilement dans l'eau chaude.

Le sel de soude très soluble fut précipité de sa solution

alcoolique par une grande quantité d'éther; après la filtration et l'évaporation de l'éther alcoolique, il fut redissous dans une petite quantité d'alcool et précipité par de l'éther. La substance restée dans la solution est un sel très hygroscopique; l'analyse de différentes parties a montré que c'est un mélange de deux sels au moins :

$$C^{11}H^{13}SO^3Na \quad \text{et} \quad C^{12}H^{13}SO^3Na.$$

Ce mélange se décompose facilement à 170° par l'acide chlorhydrique. Les hydrocarbures, après avoir distillé sur du sodium, commençaient à bouillir à 240° et la plus grande partie en passa à 240°-250 ; après 257°, il ne resta qu'une très petite quantité d'un liquide brun.

Après le fractionnement, nous recueillîmes séparément les hydrocarbures à 240°-246° et à 246°-249°, sans correction. L'analyse du premier donna les résultats suivants :

	CO^2.	H^2O
$0^{gr},3985...$	$1^{gr},3212$	$0^{gr},3400$

ce qui correspond à

	Pour 100.
C.....	90,41
H.....	9,46 (I)

Après deux nouveaux fractionnements, nous avons obtenu les fractions à 237°-242°; 242°-247°; 247°-252°, et nous avons observé que le point d'ébullition des premières fractions baisse continuellement, de manière que, après la troisième distillation, l'hydrocarbure commence à distiller à environ 220°. Dans la dernière fraction au contraire, il se dégage une quantité considérable de produits bouillant à une température plus élevée. Nous attribuons ce phénomène à une décomposition ayant lieu lors de la distillation, ce qui est en partie confirmé par le fait que la fraction distillant au-dessus de 252° donna un sulfacide dont le sel de baryte est beaucoup moins soluble dans l'eau que les

sels d'où ces hydrocarbures avaient été obtenus. L'analyse de ces fractions, dans l'ordre où nous les avions obtenues, a montré que, outre l'hydrocarbure $C^{11}H^{14}$, il y avait encore des substances plus riches en carbone.

		CO^2.	H^2O.
		gr	gr
II.	$0^{gr},4145$ donnèrent.....	1,3707	0,3580
III.	$0^{gr},2465$ »	0,9485	0,2430
IV.	$0^{gr},2290$ »	0,7653	0,1710

	Pour 100.
C^{11}.....	90,41
H^{14}.....	9,58

	Pour 100.			
	I.	II.	III.	IV.
C.....	90,41	90,21	90,25	90,93
H.....	9,46	9,59	9,42	9,13

	Pour 100.
C^{12}.....	91,13
H^{14}.....	8,86

Il n'y a pas de doute que la partie principale de ce mélange ne soit formée par l'hydrocarbure $C^{11}H^{14}$ bouillant à environ 240°. Par son point d'ébullition, il ne ressemble à aucun des hydrocarbures connus de la série C^nH^{2n-10} et en diffère encore parce qu'il réagit avec le brome, même à froid, en dégageant de l'acide bromhydrique.

Le sel précipité par l'éther était fortement coloré et nos essais de le décolorer n'ont pas réussi. L'acide chlorhydrique le décompose à 150°. L'hydrocarbure commence à bouillir à 240° et la plus grande partie distille jusqu'à 250°, le reste jusqu'à 260°. Toutes ces portions contenaient une petite quantité de composés sulfureux qu'ils perdent lors du fractionnement sur du sodium. Ici, comme dans le cas précédent, il y eut décomposition pendant la distillation; les hydrocarbures brunissaient beaucoup avec le sodium,

les produits de la distillation prenaient une teinte jaune : c'est pourquoi la dernière distillation se fit sans ce métal et les points d'ébullition furent déterminés à $H = 732^{mm},5$, correction faite.

		CO^2.	H^2O.
		gr	gr
I.	A 234°-239°, $0^{gr},2160$ donnèrent....	»	0,1825
II.	A 244°,6-249°,9, $0^{gr},2655$ donnèrent.	0,8920	0,2065
III.	A 249°,9-255°,2, $0^{gr},3890$ » .	1,3070	0,2920
IV.	A 254°,2-269°,5, $0^{gr},2575$ » .	0,8660	0,1935

Pour 100.

C^{11}	90,41
H^{14}	9,58

Pour 100.

	I.	II.	III.	IV.
C.....	»	91,51	91,77	91,68
H.....	9,38	9,58	8,32	8,35

Pour 100.

C^{11}	91,66
H^{12}	8,33

La portion principale des hydrocarbures bouillait à 244°,6-249°,9 et à 249°,9-255°,2. Avec le temps, ils prirent tous une teinte jaune. Ils réagissent très facilement à froid sur le brome avec dégagement d'acide bromhydrique. Au produit bouillant à 250°-255°, on ajoute du sulfure de carbone, puis, en refroidissant le mélange, du brome également dissous dans son volume de sulfure de carbone jusqu'à décoloration. Après l'évaporation du sulfure de carbone, l'huile fut chauffée à 100° et placée ensuite dans le dessiccateur à vide.

La substance étant ainsi desséchée,

		AgBr.	CO^2.	H^2O.
		gr	gr	gr
$0^{gr},3450$ donnèrent.....		»	»	0,1725
$0^{gr},2740$	»	»	0,5995	0,1315
$0^{gr},4588$	»	0,3892	»	»

	Obtenu, pour 100.	$C^{11}H^{11}Br$ exige, pour 100.
C.....	59,66	59,20
H.....	5,31 / 4,89	4,83
Br.....	36,09	35,84

Comme on le voit, l'hydrocarbure $C^{11}H^{12}$, qui entre principalement dans la composition des sulfosels insolubles dans un mélange d'alcool et d'éther, ne donne pas de produits de combinaison directe avec le brome; l'haloïde ne s'y combine que par substitution. Avec l'acide azotique fumant, il réagit facilement à une faible chaleur avec formation de composés nitreux. Ainsi le produit bouillant à 245°-250° donne lieu à la formation d'un dérivé nitreux, qui cristallise de sa solution éthérée en brillantes écailles, et de sa solution dans l'acide acétique chaud sous forme de longues aiguilles fondant à 195°-197°. Le produit 255°-260 donne un composé analogue. Le même produit nitreux a été obtenu avec de l'hydrocarbure bouillant à 255°-260°.

Les produits dans lesquels nous avions d'abord trouvé les hydrocarbures aromatiques ayant été obtenus par la distillation des résidus du pétrole, il était permis de croire qu'ils ne se trouvent pas tout formés dans ce mélange naturel et que ce sont, au contraire, des produits de décomposition, par une espèce de distillation par voie sèche des matières primitives. Pour éviter des malentendus, nous avons vérifié nos observations en faisant distiller des produits tirés du pétrole au moyen de vapeurs d'eau, et nous avons constaté de cette manière la formation de sulfacides dans le produit bouillant à 170°-180°, obtenu du résidu comme aussi du pétrole brut lui-même. Du reste, la supposition dont nous avons parlé n'a en général quelque signification que par rapport à la composition chimique du

pétrole, tel qu'il existe dans la nature; dans l'industrie comme dans les laboratoires, on ne cessera d'avoir affaire à des produits de distillation, jusqu'au jour où les procédés employés maintenant pour tirer du pétrole ses parties constituantes seront remplacés par d'autres, ce qui, sans doute, se fera encore attendre.

Les faits que nous venons d'exposer conduisent à la conclusion que le pétrole brut de Bakou, et notamment la portion bouillant de 120° à 210°, contient les carbures aromatiques suivants : du *pseudocumène*, différents isomères du *cymène*, tels que le *durol*, l'*isodurol*, la *diéthylbenzine* (?) et d'autres; des isomères de $C^{11}H^{16}$ tels que le *diéthyltoluène*, l'*isoamylbenzine* (?) et d'autres. A partir de 210°, nous voyons paraître des hydrocarbures aromatiques de la série C^nH^{2n-8}, et dans les produits bouillant à des températures élevées se trouvent les hydrocarbures des séries encore plus pauvres en hydrogène. C'est ainsi que, parmi les produits bouillant à 240°-250°, nous avons trouvé, outre $C^{11}H^{14}$, des carbures d'hydrogène des séries C^nH^{2n-10} ($C^{12}H^{14}$ et $C^{11}H^{12}$) et C^nH^{2n-12} ($C^{13}H^{14}$). Il n'y a pas de doute que les produits du pétrole bouillant au-dessus de 250° ne puissent servir à obtenir des hydrocarbures aromatiques encore plus éloignés de la saturation. Mais, parmi tous les carbures d'hydrogène qui se rapportent aux séries isologues de C^nH^{2n-6}, on n'en a pas observé un seul qui se combinât directement avec un halogène; cela veut dire que ces hydrocarbures appartiennent non pas aux séries isologues déjà connues de la benzine, mais à de toutes nouvelles qui, pareillement à celle de la naphtaline et à d'autres, ne peuvent, dans les conditions ordinaires, se combiner avec les haloïdes autrement que par substitution.

Il s'ensuit que *le poids spécifique plus élevé des différents produits du pétrole russe, bouillant à la même température que les produits du pétrole de Pensylvanie*,

dépend non seulement du poids spécifique plus grand des hydrocarbures C^nH^{2n}, *comme le pensent MM. Beilstein et Courbatoff, ainsi que MM. Schützenberger et Jonine, mais encore, et à un plus haut degré, de la présence d'une quantité considérable d'hydrocarbures aromatiques et de composés oxygénés et d'une petite quantité d'hydrocarbures non saturés des séries grasses ou peut-être de ceux que nous avons réussi à produire artificiellement, en nous servant de* C^nH^{2n}, *comme nous en parlerons plus tard.*

L'action essentielle et définitive de l'acide sulfurique consiste principalement dans l'élimination des hydrocarbures aromatiques, avec production de sulfacides et des hydrocarbures non saturés, avec lesquels il se combine directement. Les substances oxygénées s'éliminent aussi en se décomposant totalement, car on ne trouve point de sulfo-dérivés oxygénés. Lorsque le raffinage par l'acide sulfurique a été insuffisant, comme cela a lieu dans l'épuration industrielle, une partie seulement des composés oxygénés est éliminée, principalement les composés à caractère acide, ainsi que la plupart des hydrocarbures non saturés de la série grasse, partiellement les carbures d'hydrogène aromatiques. Quelques-unes de ces substances s'oxydent par l'oxygène de l'acide sulfurique et forment des produits résineux; d'autres se combinent avec l'acide, formant des composés doubles assez solubles dans l'eau, la plupart des matières résineuses l'étant également. Tous les composés oxygénés éliminés par l'acide sulfurique ont la propriété de s'oxyder à l'air plus ou moins facilement, selon les circonstances, et de se colorer en brun. Les produits qu'on en débarrasse, tels que le photogène, les huiles lourdes, etc., se décolorent en même temps plus ou moins et ne reprennent après cela leur coloration au contact de l'air que très lentement. Après le traitement par l'acide sulfurique, une partie des substances résineuses et des sulf-

acides reste dissoute dans les huiles, et doit en être éliminée par un lavage à l'alcali fait avec soin.

Voilà, en peu de mots, notre théorie de l'action de l'acide sulfurique dans le raffinage des produits de distillation du pétrole.

Les hydrocarbures aromatiques se trouvent dans le pétrole tout formés et ne s'y produisent pas seulement par la distillation. La preuve de ce qu'ils y préexistent et qu'ils ne sont pas non plus produits par l'action de l'acide sulfurique sur des hydrocarbures aromatiques hydrogénés, c'est que la quantité de l'acide sulfureux qui se développe par l'action réciproque de l'acide sulfurique et des différents produits de distillation est bien moins considérable qu'elle ne le serait si tous les sulfacides se formaient aux dépens des hydrocarbures hydrogénés, perdant l'excès de leur hydrogène sous l'influence du pouvoir oxydant de l'acide sulfurique; car, dans ce cas, pour chaque molécule de sulfacide, il devrait se former trois molécules d'acide sulfureux. Les expériences de M. Orloff, qui ont été faites dans notre laboratoire, nous ont montré que les produits d'une hydrogénation incomplète des terpènes dégagent beaucoup d'acide sulfureux lorsqu'on les mélange avec de l'acide sulfurique fumant chaud. On sait aussi que les homologues hexahydrogénés de la benzine ne subissent pas de changement, avec l'acide sulfurique, si l'on ne chauffe pas assez pour qu'il y ait destruction complète de la molécule; tandis que les produits de distillation du pétrole donnent des sulfacides à la température ordinaire. L'existence d'hydrocarbures aromatiques dans le pétrole est encore prouvée par le fait que *tous les carbures d'hydrogène aromatiques que nous avons obtenus bouillaient principalement dans les mêmes limites que les produits de distillation dont ils avaient été tirés.* La présence de ces hydrocarbures est encore indiquée par le fait de la diminution du poids spécifique après le traitement par l'acide sulfurique, qui autre-

ment n'aurait pas lieu, les hydrocarbures hydrogénés se rapprochant par leur poids spécifique des naphtènes, tandis que les hydrocarbures aromatiques, bouillant aux mêmes températures, sont au contraire beaucoup plus lourds.

Tous les sulfacides, ceux qu'on obtient avec les produits de distillation bouillant au-dessous de 300°, ainsi qu'avec les produits bouillant à une température plus élevée, sont très solubles dans l'eau. Quelques-uns des sulfacides des hydrocarbures, bouillant au-dessous de 260°, cristallisent même à l'état impur; mais plus le point d'ébullition du produit monte, plus les sulfacides prennent une consistance résineuse, de sorte que, dans les portions bouillant à des températures très hautes, comme les huiles de graissage, ce sont des matières très épaisses et visqueuses.

La présence d'hydrocarbures aromatiques explique parfaitement quelques-unes des réactions des hydrocarbures du pétrole, privés des composés oxygénés. Ils réagissent tous sur le brome à la température ordinaire, avec dégagement d'acide bromhydrique, la réaction se produisant plus facilement à mesure que le point d'ébullition du produit monte. Il y a évidemment des produits de substitution des hydrocarbures aromatiques qui se forment, comme on sait, de plus en plus facilement à la température ordinaire, à mesure que leur point d'ébullition s'élève. Avec l'acide nitrique concentré, on obtient au bout de plusieurs semaines, même à la température ordinaire, des produits nitrés sous la forme d'une couche qui sépare l'hydrocarbure d'avec l'acide et se dissout en partie dans l'un et dans l'autre.

NAPHTÈNES.

Après avoir subi le raffinage, la plupart des hydrocarbures que nous avons analysés répondaient à la formule C^nH^{2n}. Comme cela avait déjà été observé par d'autres chimistes, ils ne réagissent pas sur le brome à la tempé-

rature ordinaire; lorsqu'on chauffe le mélange des deux substances, il y a production, mais très lente, d'acide bromhydrique. MM. Schützenberger et Jonine considérant, ainsi que MM. Beilstein et Courbatoff, ces hydrocarbures comme identiques avec les hydrocarbures aromatiques hexahydrogénés, les avaient appelés *paraffènes*. Plus loin, nous prouverons la différence essentielle qui existe entre ces deux séries d'hydrocarbures, qui ont la même formule générale C^nH^{2n}. Laissant ce nom aux hydrocarbures hydrogénés C^nH^{2n}, nous appellerons ceux auxquels nous avons affaire en ce moment *naphtènes*, d'après le produit naturel dont ils ont été tirés. Deux de ces naphtènes ont été assez étudiés pour qu'il n'y ait pas de doute sur les causes d'erreur de l'opinion, trop facilement acceptée de nos jours, sur la nature chimique de la portion principale des hydrocarbures du pétrole.

Octonaphtène C^8H^{16}.

Après dix distillations fractionnées, nous analysâmes la portion bouillant à 116°-120°, vu que l'hexahydro-isoxylène qui s'y trouverait, selon MM. Beilstein et Courbatoff, bout à 118°. Poids spécifique de l'hexahydro-isoxylène = $0^{gr},777$ (0°). Notre produit avait le poids spécifique $0^{gr},7703$ (0°).

$0^{gr},1937$ donnèrent

CO^2.....	$0^{gr},0065$
H^2O.....	$0^{gr},2545$

ce qui correspond à

	Quantité obtenue, pour 100.	C^nH^{2n} exige, pour 100.
C.....	85,39	85,71
H.....	14,61	14,29

20^{cc} d'hydrocarbures furent traités par 400^{cc} d'un mé-

lange composé de 1 partie (1,5) d'acide azotique et de 2 parties d'acide sulfurique. Pendant deux jours il n'y eut pas de réaction à la température ordinaire. Le mélange fut chauffé au bain-marie avec un réfrigérant en verre jusqu'à ce que la couche d'hydrocarbure eût entièrement disparu, ce qui n'eut lieu qu'au bout de dix jours. L'addition de l'eau produisit un dépôt très peu abondant qui fut recueilli sur le filtre et dissous dans la benzine. Après l'évaporation de la benzine, on eut $0^{gr},1822$ de matière brute. Par la cristallisation d'une solution chaude dans l'alcool, on obtint des cristaux tout à fait pareils, par leurs propriétés chimiques et physiques, au trinitro-isoxylène. La quantité de produit nitré qui s'était formé répond à $0^{gr},0847$ d'hexahydro-isoxylène supposé; 20^{cc} de l'hydrocarbure en question pèsent, à la température ordinaire, environ 15^{gr}; par conséquent il pouvait y avoir 0,5 pour 100 environ d'hexahydro-isoxylène. L'hydrocarbure fut de nouveau traité à une douce chaleur par son volume d'acide sulfurique fumant et distillé sur du sodium; 20^{cc} d'hydrocarbure furent encore traités par le mélange d'acides mentionné plus haut, et donnèrent $0^{gr},1160$ d'un produit nitré impur qui, après la cristallisation, fondait à 176°-177°; le trinitro-isoxylène fond à 176°. Avec le brome, il n'y eut pas de réaction à la température ordinaire. Pour que l'action chimique s'achevât tout entière, il fallut chauffer au bain-marie dans un tube fermé, ce qui prit huit jours. M. Wreden, qui a étudié les réactions de l'hexahydro-isoxylène, prenait 5^{cc} d'hydrocarbure pour en obtenir le produit nitré et en eut assez pour en déterminer l'identité avec le trinitro-isoxylène. Quoiqu'il ne fasse aucune mention de la facilité avec laquelle s'achevait la réaction, on sait que tous les homologues hydrogénés de la benzine se transforment facilement en hydrocarbures aromatiques nitrés. Par rapport à la réaction avec le brome, M. Wreden assure que, lorsqu'on travaille sur d'assez grandes quan-

tités, elle se produit et est accompagnée de l'échauffement spontané du mélange.

La formation d'une quantité si minime de produits nitrés, ainsi que la réaction avec le brome, ne donne aucune raison de croire que la masse principale de l'hydrocarbure C^8H^{16} consiste en isoxylène hexahydrogéné. La production du trinitro-isoxylène s'explique assez par le fait que l'hydrocarbure contient de l'isoxylol, dont les dernières traces s'éliminent très difficilement même par l'action d'un très grand excès d'acide sulfurique fumant. Une distillation fractionnée répétée plusieurs fois ne peut non plus donner une garantie suffisante de l'élimination complète de toutes les impuretés bouillant à une plus haute température, quoique la différence dans les points d'ébullition de l'octonaphtène et de l'isoxylène soit de 20°. C'est ainsi que M. Jacobsen obtint, après une distillation soignée, en fractionnant du cumène du goudron de houille, un hydrocarbure bouillant à 165°; néanmoins, lorsqu'il le transforma en sulfacides, il y trouva, outre du pseudocumène et du mésitylène, encore de l'isoxylène bouillant à 137°. L'analyse de l'hydrocarbure nous donna les résultats suivants :

0^{gr}, 2269 donnèrent :

CO^2.....	0^{gr}, 7133
H^2O.....	0^{gr}, 2991

ce qui correspond à

	Trouvé pour 100.	C^8H^{16} pour 100.	C^8H^{18} pour 100.
C.....	85,71	85,71	84,21
H.....	14,64	14,29	15,79
	100,35 (1)		

(1) Nous avons plus d'une fois observé, ainsi que M. Schützenberger, que les analyses des hydrocarbures pris bientôt après la distillation sur du sodium donnent plus de carbone que la théorie ne l'exige. L'analyse présente a été faite dans de telles conditions.

Les conditions dans lesquelles se produisait la combustion de l'hydrocarbure n'admettait pas un tel excès dans la détermination de l'hydrogène; en même temps, si nous nous rappelons que par la distillation sur du sodium on obtient un excès de carbone, nous pensons que notre hydrocarbure contenait de l'octane. Voici, pour servir de termes de comparaison, les points d'ébullition et les poids spécifiques de différents octanes. Octane du pétrole américain, 116°-118° (Cahours, Pelouze), 119° (Schorlemmer); poids spécifique, $0^{gr},729$ (15°). Octane normale, 125°,5; poids spécifique, $0^{gr},7188$ (0°). Diisobutyle, 108°,5; poids spécifique, $0^{gr},0135$ (0°).

Lorsqu'on fait agir du chlore sur l'octonaphtène, il se forme un chlorure $C^8H^{15}Cl$ qui sera décrit plus tard.

La détermination de la densité des vapeurs de cet hydrocarbure ainsi que des autres se faisait d'après la méthode de M. V. Meyer, dans les vapeurs d'aniline, dans une atmosphère d'azote, parce que l'expérience nous avait montré qu'avec l'air il y a oxydation et que la densité trouvée est toujours sensiblement moindre que celle qu'exige la théorie.

Poids de la substance	$0^{gr},0685$	$0^{gr},0687$
Volume de l'azote chassé.....	$14^{cc},33$	$14^{cc},7$
Tension des vapeurs d'eau.....	14^{mm}	14^{mm}
Densité trouvée	4,09	4,01
Densité calculée pour C^8H^{16}	3,88	»
Hauteur du baromètre réduite à 0°.	742,2	741

L'octonaphtène a une odeur faible de pétrole; son poids spécifique à $0° = 0^{gr},7714$ à $17° = 0^{gr},7582$; il bout à 119°, correction faite, sous une pression barométrique de 755^{mm}. L'étude de ses produits chlorés promet d'être très intéressante, la constance du point d'ébullition étant une preuve de la pureté de la substance. Ici la formation des chlorures isomères ne peut avoir lieu autrement qu'en vertu de substitutions isomères.

Nonaphtène C^9H^{18}.

En supposant que les hydrocarbures du pétrole sont des homologues hydrogénés de la benzine, la portion bouillant à 135°-140° devrait être d'un intérêt particulier, car c'est ici que devrait se trouver l'hexahydromésitylène, bouillant à 135°-138°. Voici ce que dit M. Baeyer de l'action de l'acide azotique sur cet hydrocarbure (1) : « La réaction la plus nette a lieu avec l'acide azotique ; lorsqu'on chauffe doucement le mélange pendant un temps assez long, tout l'hydrocarbure, jusqu'à la dernière trace, se transforme en trinitromésitylène. »

Pour vérifier encore une fois le caractère chimique des hydrocarbures en question, nous avons pris 20^{cc} d'hydrocarbure bouillant à 135°-140°, après une nouvelle purification à 40° avec l'acide sulfurique fumant. Le mélange sulfazotique abandonné pendant la nuit dans un endroit chaud ne montra qu'une faible réaction, et l'on continua à chauffer au bain marie pendant quatre jours jusqu'à la disparition complète de l'hydrocarbure; le produit cristallin brut pesait 0^{gr},0722. 20 autres centimètres cubes furent traités par 200^{gr} d'acide azotique fumant, et le mélange fut maintenu à une chaleur modérée pendant trois jours. La réaction, au commencement, fut très vive, mais, vers la fin, le dégagement des vapeurs rouges se ralentit. On obtint 0^{gr},1034 d'un produit brut contenant une quantité notable de matière huileuse. Les deux portions furent dissoutes ensemble dans l'alcool chaud ; après quelques cristallisations, les cristaux aciculaires fondaient à 230°-231° et se dissolvaient difficilement dans l'alcool chaud. Ce sont là les propriétés du trinitromésitylène, qui fond à 230°-232°, et qui s'y était évidemment formé aux dépens d'une petite quantité de mésitylène. D'après les calculs, toute la quantité du

(1) *Ann. Ch. Ph.*, t. CLV, p. 275.

produit nitré *non épuré* ne correspond qu'à 0,3 pour 100 de l'hexahydrométitylène.

Le *nonaphtène* pur ressemble, par ses propriétés extérieures, aux autres naphtènes. Après un fractionnement soigné, on recueillit une assez grande quantité d'un hydrocarbure bouillant à 135°-136°, correction faite. Son poids spécifique est $0^{gr},7808$ à 0° et $0^{gr},7652$ à 20°. La détermination de la densité des vapeurs donne le chiffre 4,37, la formule C^9H^{18} exigeant 4,34. Avec le chlore il se comporte comme les autres naphtènes.

Décanapthène $C^{10}H^{20}$.

Après deux fractionnements dans l'intervalle 155°-165° et un dans l'intervalle 160°-165°, l'hydrocarbure traité par l'acide perdit 10 pour 100 de son poids. Après la distillation cinq fois répétée, on recueillit, en faisant encore distiller trois fois, un produit à la température d'ébullition assez constante de 160°-162°. On le traita une seconde fois par un excès d'acide sulfurique fumant et on l'agita ensuite avec de l'acide azotique fumant. Après l'ébullition avec du sodium, la portion principale distilla de nouveau à 160°-162°. Le poids spécifique de ce liquide incolore est $0^{gr},795$ à 0° et $0^{gr},783$ à 15°.

I. $0^{gr},2656$ de substance donnèrent :

CO^2	$0^{gr},6466$
H^2O	$0^{gr},2646$

II. $0^{gr},3230$ de substance donnèrent :

CO^2	$1^{gr},10144$
H^2O	$0^{gr},4216$

	Quantités obtenues pour 100.		Quantité exigée pour 100.
	I.	II.	
C	85,74	85,67	85,71
H	14,30	14,49	14,29

Deux déterminations de la densité des vapeurs donnèrent 4,926 et 4,901, la théorie exigeant 4,900.

Poids de la substance.....	$0^{gr},0711$	$0^{gr},0712$
Volume de l'azote chassé.....	$12^{cc},15$	12^{cc}
Température de l'eau..... ...	$15°,5$	$14°$
Tension de la vapeur d'eau.....	$13^{mm},09$	$11^{mm},88$
Hauteur du baromètre réduite à 0°.	751^{mm}	760^{mm}

Par son point d'ébullition, cet hydrocarbure ressemble au décane du pétrole américain (1), qui bout à 160°-162° (C et P), poids spécifique 0,757 (15°); $C^{10}H^{20}$, obtenu par la réduction de la naphtaline, bout à 153°-158°, poids spécifique 0°,802 [(0°) Wreden (2)]; $C^{10}H^{20}$, préparé par hydrogénation du terpène, bout à 160° (Baeyer), ou à 160°-162°, poids spécifique 0,802 [(0°) (Orloff) (3)].

Lorsqu'on fait agir du chlore sec sur les vapeurs du décanaphtène en ébullition et sous l'influence de l'insolation directe, la réaction se fait lentement avec dégagement d'acide chlorhydrique et demande un très grand excès de chlore en comparaison de ce qu'il en faut d'après le calcul théorique. On procédait de la manière suivante. Toutes les cinq à six heures on faisait distiller les portions les plus volatiles, et on les traitait de nouveau par le chlore.

Après avoir été lavé au carbonate de soude, le chlorure fut distillé avec des vapeurs d'eau. Pendant le premier fractionnement du produit sec, il y avait dégagement d'acide chlorhydrique, mais à mesure que la portion principale s'épurait et que les produits contenant plus d'un atome de chlore s'éliminaient, la décomposition s'affaiblissait. Après plusieurs distillations avec déphlegmation, la partie prin-

(1) *Ann. Ch. Ph.*, t. CXXVII, p. 197.

(2) Hydrogénation des hydrocarbures de la série de la benzine, t. II, p. 3.

(3) *Journ. de la Société chim. russe*, 1883, p. 44.

cipale bouillait à 202°-206°; son poids spécifique était 0,9390 (0°).

	CO^2.	H^2O.
0^{gr},3600 donnèrent.....	0^{gr},9018	0^{gr},3572

	AgCl.
0^{gr},5034 donnèrent.....	0^{gr},234

	Quantité obtenue pour 100.	$C^{10}H^{19}Cl$ contient pour 100.
C.....	68,30	68,77
H.....	11,20	10,89
Cl.....	20,48	20,34

Une autre quantité de chlorure fut obtenue à la lumière diffuse en présence de l'iode. Dans ces conditions, la réaction marche encore plus lentement et la quantité de produits bouillant à une température élevée est encore plus considérable.

On se servait pour l'analyse de la portion bouillant à 202°-203°.

	AgCl
0^{gr},4583 donnèrent.....	0^{gr},3798

ce qui correspond à

	Pour 100.
Cl.....	20,49

Le chlorure de décanaphtyle, $C^{10}H^{19}Cl$, est un liquide d'une odeur pénétrante; il distille à 205°-206°, correction faite, presque sans se décomposer. $C^{10}H^{21}Cl$, du décane du pétrole américain, bout à 200°-204°. Malgré la constance de son point d'ébullition, le chlorure, comme nous l'ont fait voir des recherches ultérieures, n'est point une substance homogène. La plus grande partie de ce mélange est décomposée non seulement par une solution alcoolique de potasse caustique, mais encore par l'acétate d'argent.

L'instabilité de ces chlorures rappelle beaucoup les chlorures des alcools secondaires et tertiaires ; mais, dans toutes ces réactions, il reste toujours une partie du chlorure qui s'oppose à la décomposition, même à 100°, avec la potasse alcoolique.

La décomposition se produit sous l'influence même de tels agents qui ne prennent pas sensiblement part à la réaction. C'est ainsi qu'après deux distillations, dans lesquelles on se servit d'un déphlegmateur à toile de platine, la portion principale bouillant à 198°-207° fut de nouveau distillée, et cette fois le déphlegmateur était muni d'une toile de cuivre un peu noircie, il y eut aussitôt décomposition avec un dégagement abondant d'acide chlorhydrique, la température s'abaissa jusqu'à 160° et la plus grande partie distilla au-dessous de 183°. L'étude de ce produit a montré que la plus grande partie du chlorure se décompose en acide chlorhydrique et en un mélange de nouveaux hydrocarbures. Pendant la distillation fractionnée sur du sodium métallique, l'hydrocarbure obtenu bouillait entre 155°-170°, mais la portion principale à 155°-160° et à 160°-165°.

Leurs analyses répondent à la formule $C^{10}H^{18}$.

I. Pour 155°-160°, $0^{gr},2400$ donnèrent

CO^2	$0^{gr},7620$
H^2O	$0^{gr},2900$

II. Pour 160°-165°, $0^{gr},2363$ donnèrent

CO^2	$0^{gr},7512$
H^2O	$0^{gr},2754$

	Pour 100.		La formule exige
	I.	II.	pour 100.
C	86,50	86,74	86,95
H	14,42	12,91	13,05

Toutes les propriétés de ces corps montrent qu'ils appartiennent à la série des hydrocarbures non saturés. Leurs différentes fractions se combinent avidement avec le brome avec dégagement d'acide bromhydrique et donnent une huile plus épaisse que l'eau; ils se combinent aussi avec l'acide sulfurique concentré avec dégagement de chaleur; et cette combinaison, mélangée avec de l'eau, donne naissance à une huile d'une odeur rappelant celle du camphre. D'après leur formule, ces hydrocarbures appartiennent à la série acétylénique, mais ils ne donnent de précipité ni avec la solution aqueuse, ni avec la solution alcoolique d'argent ammoniacal. Nous croyons dans ce cas que la division en individus chimiques par la distillation est aussi difficile que la séparation des divers isomères de l'amylène préparé de l'alcool amylique. La formation d'hydrocarbures isomères indique dans ce cas que notre chlorure contient au moins deux chlorures isomères.

Lorsqu'on chauffe le chlorure pendant un temps assez long à 130° avec un excès d'acétate d'argent en présence de l'acide acétique, la plus grande partie du chlorure (202°–203°) se décompose avec production d'un hydrocarbure, C^nH^{2n-2}; il se forme en même temps de l'éther acétique et une partie du chlorure reste inaltérée. Les points d'ébullition de l'éther et du chlorure étant très voisins et la quantité de matière n'étant pas suffisante, il nous fut impossible d'obtenir ce produit à l'état pur. Après une distillation trois fois répétée, la portion principale passait à 220°-227°. C'est un liquide dont l'odeur de fruits très agréable rappelle celle des éthers des alcools saturés supérieurs.

De la partie du décanaphtène resté inaltéré dans la réaction avec le chlore, nous avons obtenu, après l'épuration par l'acide sulfurique et la distillation avec le sodium plusieurs fois répétée, un hydrocarbure bouillant à 159°-162°; son poids spécifique était $0^{gr},792$ (0°).

Deux analyses donnèrent :

		Pour 100.		
			$C^{10}H^{22}$.	$C^{10}H^{20}$.
C.....	84,90	84,41	84,51	85,71
H.....	14,90	14,86	15,49	14,29

Ces chiffres semblent indiquer la présence d'une quantité notable d'un hydrocarbure saturé.

Endécanaphtène $C^{11}H^{22}$.

Cet hydrocarbure fut celui par lequel nous commençâmes nos études, et, afin de constater dans ce produit la présence d'un hydrocarbure saturé, nous mîmes un soin particulier à sa purification.

L'hydrocarbure bouillant après sept fractionnements avec le sodium dans l'intervalle 180°-185° fut divisé en fractions dans les limites de 2° en 2°. Chacune d'elles fut de nouveau traitée par 20 pour 100 d'acide fumant. Le produit 179°-181° fut traité par l'acide azotique fumant à chaud, puis par l'acide sulfurique fumant, ensuite lavé et distillé sur du sodium. Son poids spécifique est $0^{gr},7995$ (0°).

L'analyse donna :

	Pour 100.
C.....	86,16
H.....	14,42
	100,58

Pour détruire l'influence du sodium, nous traitâmes le carbure encore une fois par l'acide azotique, puis par l'acide sulfurique fumant; après la distillation, l'analyse donna les résultats suivants :

$0^{gr},2830$ donnèrent :

CO^2.....	$0^{gr},8940$
H^2O.....	$0^{gr},3655$

ce qui correspond à

		Pour 100.	
		$C^{11}H^{22}$	$C^{11}H^{24}$
C.....	86,14	85,72	84,61
H.....	14,34	14,28	15,38

Ces chiffres ne diffèrent pas des résultats obtenus par la première analyse, et montrent l'absence d'un hydrocarbure saturé, mais ce traitement par un excès d'acide azotique fait que l'on trouve quelquefois plus de carbone que n'en exige la formule. Le poids spécifique de cet hydrocarbure est $0^{gr},8119$ à 0° et $0^{gr},8002$ à 14°. La densité des vapeurs prise dans les vapeurs du diphénylcumène = 5,43. La formule $C^{11}H^{22}$ exige 5,32.

Pour obtenir des chlorures, on se servit de l'hydrocarbure bouillant à 177°-183°. On procédait comme avec $C^{10}H^{20}$.

Au moyen d'un fractionnement soigné, avec déphlegmation, nous eûmes la preuve certaine de la formation simultanée de plusieurs isomères, car les portions principales des chlorures distillèrent à 210°-215°, 215°-220°, 220°-225°; à 225°-230°, il y en eut moins. Toutes ces fractions n'ont pas de point d'ébullition constant et se décomposent partiellement par la distillation.

Voici les résultats de leur analyse :

Point d'ébullition.	Poids spécifique.			AgCl.	Cl pour 100.
210-215	0,9150 (17°)	0,3030 gr	ont donné	0,2217	18,41
215-220	0,9439 (0°)	0,4630	»	0,3426	18,47
220-225	0,9561 (0°)	0,4305	»	0,3286	18,85
225-230	0,9733 (0°)	0,6400	»	0,5371	20,72

	Cl pour 100.
$C^{11}H^{21}Cl$ contient.....	18,72

Par conséquent les points d'ébullition des chlorures isomères se trouvent dans l'intervalle de 210°-225°.

Lorsqu'on chauffe les chlorures avec l'acétate de potasse en présence de l'acide acétique, il se forme très peu d'éther acétique, et c'est surtout la production d'hydrocarbures $C^{11}H^{20}$ qui a lieu; c'est pourquoi nous procédâmes à l'éthérification en nous servant du sel d'argent que nous fîmes agir sur les chlorures bouillant à 205°-220° étendus de leur volume d'acide acétique. Après avoir été maintenus pendant cinq jours à une température de 130°, ces chlorures n'avaient encore changé qu'en partie. Le liquide, séparé avec l'aide de la pompe, ayant été distillé jusqu'à 122°, la plupart des hydrocarbures passèrent dans le récipient avec l'acide acétique. Le résidu, lavé au carbonate de soude, commença à bouillir à 175° et passa tout entier vers 235°. L'analyse des portions bouillant à des températures élevées montre la présence d'une quantité notable de chlore. Cet éther acétique impur a une odeur de fruits agréable. Tout ce qui bouillait au-dessus de 210° fut saponifié par un excès d'une solution acqueuse concentrée de potasse caustique. L'alcool obtenu, après avoir été repris par l'eau et séché par le chlorure de calcium, bouillait à une température plus basse que l'éther et, comme ce dernier, contenait du chlore. Il distillait principalement à 217°-223°. C'est un liquide incolore, huileux, à odeur très aromatique, mais différente de celle de l'éther acétique et rappelant un peu celle de l'alcool œnanthylique.

L'étude des alcools ainsi que la séparation des chlorures qui se distinguent par une plus grande constance conduiront sans doute à des résultats intéressants, facilitant l'intelligence du caractère chimique de ces composés et, par conséquent aussi, des hydrocarbures qui leur ont donné naissance. Ne disposant pas en ce moment de chlorures, nous nous voyons obligés de remettre à plus tard la préparation d'éthers purs et d'alcools, et de nous borner pour le

moment à signaler la possibilité de la transformation d'hydrocarbures du pétrole en alcools, ce qui présente en soi-même un intérêt considérable.

Nous pouvons encore mentionner que l'essai que nous avons fait d'obtenir des alcools en chauffant à 150° les chlorures avec un excès d'eau dans des tubes fermés nous a montré que, dans ces conditions, il y a décomposition avec formation principalement d'hydrocarbures C^nH^{2n-2}.

Les chlorures bouillant à 220°-225° et 225°-230° furent chauffés pendant quatre jours au bain-marie avec un excès d'une solution alcoolique concentrée de potasse caustique, mais la décomposition n'alla point jusqu'au bout. Après avoir fait distiller jusqu'à 185° les carbures d'hydrogène formés dans cette réaction, le reste fut de nouveau chauffé à 100° avec de la potasse caustique.

Le produit séparé de l'alcool fut distillé deux fois avec déphlegmation, en même temps que le produit bouillant à 185°, et divisé en treize fractions de 165°-230°. Les portions bouillant au-dessous de 190° furent réunies aux hydrocarbures obtenus avec l'acide acétique et, après quatre fractionnements sur du sodium, nous recueillîmes les produits à 166°-171°, 171°-176°, 176°-180.

L'analyse des fractions 166°-171° et 176°-180° donna les résultats suivants :

I. $0^{gr},5125$ donnèrent :

CO^2	$1^{gr},6255$
H^2O	$0^{gr},6020$

II. $0^{gr},2465$ donnèrent :

CO^2	$0^{gr},7870$
H^2O	$0^{gr},2965$

	Pour 100.		
	I.	II.	$C^{11}H^{20}$ exige
C	86,49	87,00	86,86
H	13,05	12.94	13,14

Par leur odeur, ces hydrocarbures se distinguent complètement de ceux que l'on tire immédiatement du pétrole et rappellent en quelque sorte l'essence de térébenthine. Ils se combinent avec le brome et l'acide sulfurique, mais ne donnent pas de précipités avec la solution alcoolique d'argent ammoniacal. Ils ne cristallisent, pas même à —20°.

Lorsqu'on chauffa à 100° dans un tube fermé de l'endécanaphtène avec du brome en quantités moléculaires, la plus grande partie de l'hydrocarbure ne changea pas du tout et, après qu'elle eut distillé, le résidu se carbonisa complètement en dégageant en abondance de l'acide bromhydrique.

Par le fractionnement des produits sur lesquels on avait fait agir du chlore, une partie de l'hydrocarbure qui n'en avait pas fixé resta inaltérée. Pour en éloigner $C^{11}H^{20}$ et la petite quantité de chlore qu'il contenait, nous le traitâmes par de l'acide sulfurique concentré et le fîmes distiller sur du sodium. L'analyse du corps purifié ne nous montra pas la présence d'hydrocarbures saturés. Le résultat en était :

	Pour 100.
C.....	85,44
H.....	74,39

Dodécanaphtène $C^{12}H^{24}$.

Après avoir été traité comme il a été décrit plus haut, l'hydrocarbure bouillant à 196-197° fut distillé avec de l'acide azotique, ensuite traité par l'acide sulfurique et le sodium. Le point d'ébullition resta le même. Le poids spécifique à 14° était $0^{gr},8055$; à 17°, $0^{gr},8025$; à 18°, il était $0^{gr},8020$; à 20°, $0^{gr},8010$.

L'analyse donna

	Pour 100.
C.....	85,37
H.....	13,95

La densité des vapeurs trouvée est....	6,02
La formule exige.....	5,80
Quantité de la matière.....	$0^{gr},0380$
Quantité de l'air expulsé.....	$8^{cc},8$
Hauteur du baromètre à 0°.....	737^{mm}

La dodécane du pétrole américain bout à 198°-200°.

Les chlorures de cet hydrocarbure ont aussi été obtenus; à la distillation, ils se décomposent plus facilement que les précédents. Ils ont encore été peu étudiés.

Tétradécanaphtène $C^{14}H^{28}$.

Cet hydrocarbure, après avoir été chauffé et épuré comme les autres par l'acide sulfurique et l'acide azotique, bouillait, correction faite, à 240°-241°. Poids spécifique, $0^{gr},8390$ (0°); $0^{gr},8190$ (17°). Après sa distillation sur du sodium, l'analyse donna :

	CO^2.	H^2O.
$0^{gr},1900$.....	$0^{gr},6020$	$0^{gr},2425$

ce qui correspond à

	Pour 100.
C.....	86,36
H.....	14,15

La densité des vapeurs observée = 6,76; celle qu'exige la formule = 6,77. La tétradécane du pétrole américain bout à 236°-240°; son poids spécifique est $0^{gr},809$ (20°).

Pentédécanaphtène $C^{15}H^{30}$.

Le point d'ébullition de cet hydrocarbure, correction faite, est de 246°-248°; son poids spécifique, $0^{gr},8294$ (17°) et $0^{gr},8265$ (20°). La densité de vapeur, dans une atmosphère d'azote, dans la vapeur de diphénylamine, a été déterminée = 7,40. D'après le calcul fait pour $C^{15}H^{30}$, elle devrait être 7,25. $C^{15}H^{32}$ du pétrole américain bout à 258°-262°, son poids spécifique étant $0^{gr},825$ (19°). Ce

qui est remarquable dans cet hydrocarbure, c'est la différence entre son point d'ébullition et celui du pentadécane, les points d'ébullition des homologues précédents, étant très rapprochés de ceux des paraffines du pétrole; au contraire, les poids spécifiques des quinzièmes membres des séries coïncident.

Tous les naphtènes purs sont des liquides incolores ne subissant pas d'altération au contact de l'air. Ils ont une faible odeur de pétrole brut, propre à tous les hydrocarbures saturés et à ceux de la série non saturée C^nH^{2n}.

Les propriétés optiques des naphtènes ont été déterminées à Kasan par M. Canonnicoff, auquel nous nous sommes adressés et qui, avec une extrême amabilité, s'est chargé de ce travail; nous profitons de cette occasion pour lui en exprimer notre plus vive reconnaissance. La détermination de la réfraction moléculaire a été faite sur six échantillons d'hydrocarbures, au nombre desquels se trouvait aussi le tétrahydroterpène étudié dans notre laboratoire par M. Orloff. Nous reçûmes de M. Canonnicoff les communications suivantes :

« Nous avons trouvé la réfraction spécifique et la réfraction moléculaire des hydrocarbures en déterminant leur coefficient de réfraction et leur densité.

» 1° Nous avons déterminé les coefficients de réfraction pour les lignes α, β, λ de l'hydrogène et D du sodium.

» La détermination des angles du prisme et du minimum de la déviation a été faite avec une approximation telle, que l'erreur ne pouvait dépasser 15″ et pour la température 0°, 05. D'après les coefficients de la réfraction n^2 et n^3 on a fait le calcul, selon la formule de Cauchy, du coefficient de réfraction du rayon à onde infiniment longue et celui du coefficient de dispersion.

» 2° La densité a été déterminée à la même température que le coefficient de la réfraction; on s'est servi du picnomètre de Brühl, à l'exception de la densité du décanaphtène qui a été déterminée par la méthode ordinaire.

La densité a été déterminée d'après la formule

$$d\frac{t}{4^\circ} = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda.$$

» Lorsque nous examinons les colonnes 11, 12, 15 et 16 du Tableau, nous voyons que la quantité théorique de réfraction moléculaire coïncide avec celle qui a été trouvée par expérience. La différence ne dépasse pas l'erreur qui a pu être causée par l'imperfection des instruments dont on s'est servi. *Il en faut déduire que, dans tous les hydrocarbures, il n'existe pas de lien double entre les atomes de carbone.* Les résultats, moins satisfaisants pour le décanaphtène, tiennent à ce que la détermination de sa densité n'a pu être exacte à cause de la petite quantité de la substance dont nous disposions ».

NOM des hydrocarbures.	P. 1.	t°. 2.	$d\frac{t}{4^\circ}$. 3.	n_α. 4.	n_D. 5.	n_β. 6.	n_γ. 7.
Naphtène $C^{10}H^{20}$...	140	17,4	0,7808	1,43066	1,43303	1,43863	1,44270
» $C^{11}H^{22}$...	154	16,2	0,8019	1,43883	1,44100	1,44660	1,45156
» $C^{12}H^{24}$...	168	18,4	0,8120	1,44380	1,44606	1,45173	1,45646
» $C^{14}H^{28}$...	196	18,6	0,8215	1,44913	1,45140	1,45706	1,46190
» $C^{15}H^{30}$...	210	18,8	0,8290	1,45440	1,45440	1,46136	1,46610
Tétrahydroterpène. $C^{10}H^{30}$.....	140	17,4	0,7954	1,43527	1,43750	1,44300	1,44740

NOM des hydrocarbures.	B. 9.	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$. 10.	$\frac{Pn_\alpha - 1}{d}$. 11.	R_α. 12.	DIFFÉRENCE. 13.	$\frac{A - 1}{d}$. 14.	$\frac{PA - 1}{d}$. 15.	R_A. 16.
Naphtène $C^{10}H^{20}$...	0,4168	0,5515	77,2	76,0	+1,2	0,5392	75,4	74,4
» $C^{11}H^{22}$...	0,4063	0,5472	84,2	83,6	+0,6	0,5354	82,4	81,8
» $C^{12}H^{24}$...	0,4147	0,5465	91,8	91,2	+0,6	0,5347	89,8	89,2
» $C^{14}H^{28}$...	0,4147	0,5468	107,1	106,4	+0,7	0,5350	104,8	104,2
» $C^{15}H^{30}$...	0,4330	0,5464	114,7	114,0	+0,7	0,5342	112,2	111,6
Tétrahydroterpène. $C^{10}H^{30}$.....	0,4048	0,5472	76,6	76,0	+0,6	0,5354	74,9	74,4

ENANCE de carbure.	POINT d'ébullition.	DENSITÉ	NOM de l'auteur.	PROVENANCE d l'hydrocarbure.	POINT d'ébullition.	DENSITÉ.
H^{28}	240°-241°	0,2274 (20°)	»	$C^{15}H^{30}$	246°-248°	0,8294 (17°)
H^{30} role érique.	236°-240°	0,809 (20°)	Cahours et Pelouze.	$C^{15}H^{32}$ Pétrole d'Amérique.	258°-262°	0,825 (19°)
»	»	»	»	»	»	»
mal.	252°,5	0,7645 (20°)	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»

La densité a été déterminée d'après la formule

$$d\frac{t}{4^\circ} = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda.$$

» Lorsque nous examinons les colonnes 11,12,15 du Tableau, nous voyons que la quantité théorique réfraction moléculaire coïncide avec celle qui a été tro par expérience. La différence ne dépasse pas l'erreu a pu être causée par l'imperfection des instruments on s'est servi. *Il en faut déduire que, dans tous les hy carbures, il n'existe pas de lien double entre les at de carbone.* Les résultats, moins satisfaisants pour le naphtène, tiennent à ce que la détermination de sa de n'a pu être exacte à cause de la petite quantité de la stance dont nous disposions ».

NOM des hydrocarbures.	P. 1.	t°. 2.	$d\frac{t}{4^\circ}$. 3.	n_α. 4.	n_D. 5.	n_β. 6.	n_γ. 7.
Naphtène $C^{10}H^{20}$...	140	17,4	0,7808	1,43066	1,43303	1,43863	1,4427
» $C^{11}H^{22}$...	154	16,2	0,8019	1,43883	1,44100	1,44660	1,4515
» $C^{12}H^{24}$...	168	18,4	0,8120	1,44380	1,44606	1,45173	1,4565
» $C^{14}H^{28}$...	196	18,6	0,8215	1,44913	1,45140	1,45706	1,4619
» $C^{15}H^{30}$...	210	18,8	0,8290	1,45440	1,45440	1,46136	1,4661
Tétrahydroterpène. $C^{10}H^{30}$.....	140	17,4	0,7954	1,43527	1,43750	1,44300	1,4474

NOM des hydrocarbures.	B. 9.	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$. 10.	$\frac{Pn_\alpha - 1}{d}$. 11.	R_α. 12.	DIFFÉRENCE. 13.	$\frac{A - 1}{d}$. 14.	$\frac{PA - 1}{d}$. 15.	R_A 16.
Naphtène $C^{10}H^{20}$...	0,4168	0,5515	77,2	76,0	+1,2	0,5392	75,4	74,
» $C^{11}H^{22}$...	0,4063	0,5472	84,2	83,6	+0,6	0,5354	82,4	81,
» $C^{12}H^{24}$...	0,4147	0,5465	91,8	91,2	+0,6	0,5347	89,8	89,
» $C^{14}H^{28}$...	0,4147	0,5468	107,1	106,4	+0,7	0,5350	104,8	104,
» $C^{15}H^{30}$...	0,4330	0,5464	114,7	114,0	+0,7	0,5342	112,2	111,
Tétrahydroterpène. $C^{10}H^{30}$.....	0,4048	0,5472	76,6	76,0	+0,6	0,5354	74,9	74,

NANCE le carbure.	POINT d'ébullition.	DENSITÉ	NOM de l'auteur.	PROVENANCE d l'hydrocarbure.	POINT d'ébullition.	DENSITÉ.
H^{28}	240°-241°	0,2274 (20°)	»	$C^{15}H^{30}$	246°-248°	0,8294 (17°)
H^{30} role erique.	236°-240°	0,809 (20°)	Cahours et Pelouze.	$C^{15}H^{32}$ Pétrole d'Amérique.	258°-262°	0,825 (19°)
»	»	»	»	»	»	»
mal.	252°,5	0,7645 (20°)	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»

THE ASTOR LIBRARY NY

Dans ce Tableau ont été indiqués : 1° le poids moléculaire de l'hydrocarbure; 2° la température à laquelle la densité et les coefficients de réfraction ont été déterminés; 3° la densité; 4° le coefficient de réfraction du rayon α de l'hydrogène; 5° *idem* pour le rayon D du sodium; 6° *idem* β de l'hydrogène; 7° *idem* γ de l'hydrogène; 8° *idem* pour le rayon à onde infiniment longue; 9° le coefficient de dispersion; 10° la réfraction spécifique du rayon α de l'hydrogène; 11° *idem* multiplié par le poids de la molécule; 12° la réfraction moléculaire théorique; 13° la différence entre 11 et 12; 14°, 15° et 16° les mêmes grandeurs rapportées au rayon à onde infiniment longue.

Ci-joint un Tableau pouvant servir à comparer les températures d'ébullition et les poids spécifiques des naphtènes avec d'autres hydrocarbures, soit isomères, soit semblables par leur composition chimique.

Oxydation des naphtènes. — L'oxydation de différents naphtènes par différents agents oxydants a donné des résultats négatifs en ce qui concerne la production de combinaisons définies qui eussent pu jeter de la lumière sur la constitution de ces composés; cependant ces essais ont fourni quelques indications qui pourront diriger les études ultérieures. Les oxydants que nous avons employés étaient l'acide chromique et le permanganate de potasse en solution, tant acide que neutre. Quand la réaction a été menée jusqu'à la disparition de l'hydrocarbure, nous avons obtenu des résultats tout aussi insignifiants que les autres chimistes qui se sont occupés du sujet. La masse presque tout entière des hydrocarbures se transforme en acide carbonique, et l'on n'obtient que fort peu d'autres acides, parmi lesquels c'est l'acide acétique qui prédomine. Avec des solutions neutres de permanganate, l'oxydation ne se fait qu'au bout de plusieurs mois, tandis que, par l'addition d'acide sulfurique, elle se fait relativement plus vite, même à la température ordinaire. L'hydrocarbure bouillant à

200°-205°, et par conséquent composé principalement de $C^{12}H^{14}$, ayant été traité par le mélange chromique et l'oxydation n'ayant pas été achevée, donna, outre l'acide acétique, un acide qui, par son odeur, rappelait l'acide butyrique. La plus grande partie de l'huile qui ne s'était pas oxydée et qui avait été lavée à l'alcali et plusieurs fois distillée bouillait à 198°-200°, et le reste au-dessus de 205°-210°. Le produit principal répandait l'odeur du cymène et contenait 1,5 pour 100 d'oxygène; le résidu en avait 2 pour 100. L'hydrocarbure $C^{15}H^{30}$ fut oxydé à l'ébullition par une solution de permanganate de potasse à 2 pour 100; on sépara la solution décolorée avec le précipité du peroxyde de manganèse; on fit de nouveau bouillir l'hydrocarbure avec de l'hypermanganate de potasse et ainsi de suite jusqu'à la disparition complète de l'hydrocarbure. La solution aqueuse évaporée à sec fut reprise par l'alcool chaud qui fit dissoudre un sel incristallisable, déliquescent; on acidula la solution par l'acide sulfurique; on distilla, puis on satura l'eau acide passée au récipient par du carbonate de chaux pur, et l'on obtint ainsi un sel soluble et un précipité floconneux qui ne tomba au fond du vase qu'après avoir été chauffé jusqu'à l'ébullition. Après avoir concentré la solution, on sépara le sel peu soluble. Humecté par l'acide chlorhydrique, celui-ci répandait une odeur d'acide butyrique, mais c'était évidemment un autre acide, car le butyrate de chaux est soluble dans l'eau.

Le sel soluble fut précipité en deux fractions par l'azotate d'argent sous forme de sels d'argent dont le premier était insoluble dans l'eau bouillante et, chauffé avec de l'acide sulfurique dilué, répandait l'odeur de l'acide caprique. Le second sel était principalement un acétate mélangé d'autres sels qui se décomposaient facilement par l'ébullition avec l'eau. Outre les acides qui avaient passé avec les vapeurs d'eau, il y avait encore dans le résidu

d'autres acides non volatils, huileux, se dissolvant dans l'éther. Après que le mélange primitif eut été épuisé par l'alcool, il resta un sel consistant principalement en carbonate de potasse; on l'acidula et on l'épuisa par l'éther, d'où l'on retira des acides non volatils, les uns insolubles dans l'eau, les autres solubles; les premiers se dissolvant facilement dans l'alcool et s'en séparant sous forme de substance amorphe, pouvant en partie se sublimer. Les acides solubles contiennent de l'acide oxalique et d'autres. Pour en séparer le premier, on traita le mélange par le perchlorure de phosphore et on l'évapora ensuite avec de l'eau; le résidu fut épuisé par l'éther, qui fit dissoudre un acide soluble dans l'eau et formant une masse molle, incolore et incristallisable.

La quantité très minime des acides ne nous permit pas d'en déterminer la composition; cependant l'analyse qualitative des acides volatils nous a montré qu'ils ne doivent pas être rapportés à la série grasse, comme leur odeur pourrait le faire croire.

Pour oxyder 35^{gr} de l'hydrocarbure bouillant à 185°-190°, il fallut 200^{gr} d'hypermanganate de potasse et il resta encore une petite quantité d'une huile non oxydée. Les produits acides de la réaction donnèrent dans ce cas beaucoup d'acide oxalique mélangé d'une petite quantité d'acides incristallisables. Dans le nombre des acides volatils, il s'était formé une petite quantité d'un acide huileux, insoluble dans l'eau et formant un sel de chaux insoluble.

Le précipité de peroxyde de manganèse ayant été épuisé par l'éther, nous obtînmes une huile dont près du tiers resta, après la première distillation, sous la forme d'une huile épaisse. Après plusieurs fractionnements, nous reconnûmes que cette huile était formée d'un hydrocarbure resté inaltéré, d'une portion bouillant d'une manière assez constante à 240°-242° et d'une autre ($\frac{1}{3}$ environ) distillant au-dessus de 300°.

L'analyse de la portion moyenne donne

	CO^2.	H^2O.
I. $0^{gr},1952$ donnèrent.....	$0^{gr},594$	$0^{gr},2395$
II. $0^{gr},3638$ »	$1^{gr},106$	$0^{gr},451$

	Pour 100.	
	I.	II.
C.....	82,99	82,68
H.....	13,62	13,77
	96,61	96,45

ce qui correspond à la formule $C^{38}H^{62}O$, contenant

	Pour 100.
C.....	83,54
H.....	13,05
O.....	3,35

L'huile séparée de la solution aqueuse de l'oxydation se trouve être identique avec celle qui avait été extraite du précipité manganique. Lorsqu'on fit distiller la portion bouillant au-dessus de 300°, la plus grande partie passa au-dessus de 340° et la distillation fut achevée sans décomposition sensible, sans thermomètre. Cette huile lourde et épaisse rappelle beaucoup par son apparence et son odeur graisseuse les hydrocarbures du pétrole bouillant au-dessus de l'échelle thermométrique et leur est analogue par la constitution chimique.

$0^{gr},2160$ donnèrent :

CO^2.....	$0^{gr},6825$
H^2O.....	$0^{gr},2525$

ce qui correspond à

	Pour 100.
C.....	86,25
H.....	12,99
	99,24

Ces résultats se rapprochent d'assez près de la formule $C^{22}H^{40}$ qui contient :

	Pour 100.
C.....	86,85
H.....	13,15

La production de composés oxygénés, bouillant à une température plus élevée que l'hydrocarbure dont ils dérivent par oxydation, montre que, lorsque l'oxydation se fait avec précaution, il peut se former des produits non seulement par décomposition de la molécule, mais encore par substitution, et il faudra que les essais ultérieurs se fassent de manière qu'une partie de l'hydrocarbure reste à l'état non oxydé. Pour ce qui est du produit dont nous nous occupons en ce moment, ce n'est pas l'hydrocarbure primitif consistant principalement en $C^{11}H^{22}$ qui lui a donné naissance, mais les produits de sa condensation. La production dans ces conditions d'hydrocarbures à point d'ébullition très élevé nous montre que les naphtènes sont susceptibles de se condenser sous l'influence de substances oxydantes en perdant une partie de leur hydrogène, par exemple

$$2C^{11}H^{22} - 2H = C^{22}H^{42}$$

ou bien

$$2C^{11}H^{22} - 4H = C^{22}H^{40}.$$

De tels hydrocarbures doivent aussi être considérés comme saturés dans ce sens qu'ils ne peuvent se combiner directement au brome et à d'autres éléments semblables. Le fait de leur production dans les conditions que nous venons de mentionner et leur ressemblance avec les hydrocarbures extraits du pétrole brut a, selon nous, une importance essentielle, parce qu'il explique la manière dont se produisent dans la nature les principes immédiats du pétrole bouillant à une température élevée. Que l'on admette l'une ou l'autre des théories par lesquelles on s'est efforcé d'expli-

quer l'origine du pétrole, il est également difficile de dire comment le pétrole qui, indubitablement, prend naissance loin de l'endroit où il sort de la terre, peut contenir des composés qui bouillent à des températures très élevées ou même ne distillent pas autrement qu'en se décomposant. Cela pourrait être, ou par suite de l'écoulement du liquide à la surface de roches imperméables ou par suite de l'élévation produite par la pression hydrostatique ou gazeuse. Mais ces deux suppositions sont peu vraisemblables, vu que, dans l'un comme dans l'autre cas, les parties lourdes seraient retenues par les couches terrestres perméables.

Il est beaucoup plus simple d'admettre que les parties résineuses du pétrole, ainsi que ses acides, et la plupart des composés oxygénés et des hydrocarbures à point d'ébullition élevé se produisent principalement par l'oxydation de composés plus volatils et plus légers. Si certains hydrocarbures du pétrole peuvent, sous l'influence d'agents d'oxydation faibles, se transformer à la longue en composés oxygénés à point d'ébullition plus élevé, et donner lieu à la formation de produits de condensation, il est évident que, dans la nature, de tels agents d'oxydation ne font point défaut, cette action pouvant être exercée tant par l'oxygène de l'air contenu dans les couches terrestres supérieures que par celui de différentes substances minérales, telles que le gypse, l'oxyde de fer, etc. Partout où, dans la nature, le gypse se trouve en présence du pétrole, la réduction du premier se reconnaît de la manière la plus évidente avec production de soufre d'un côté et de pierre calcaire bitumineuse de l'autre. La même chose est prouvée par l'absence du gypse dans les eaux accompagnant le pétrole, fait signalé par M. Hébel et confirmé dernièrement par M. Potylitzine. Il ne peut y avoir de doute sur les propriétés qu'ont les hydrocarbures du pétrole de ne s'oxyder que partiellement, et nos expériences ne font que démontrer ce qui avait déjà pu être déduit d'autres phénomènes.

On sait que les lacs de pétrole qui se sont formés par le déversement des sources ne contiennent plus, après un espace de temps plus ou moins long, de produits pouvant servir à la fabrication du photogène et même d'huiles de graissage. Ce fait ne pouvait être expliqué par l'évaporation toute seule; nous devons admettre que l'oxydation y joue un certain rôle. Le même phénomène d'oxydation est la cause principale de la formation d'une espèce d'ozokérite (kire), qui est répandue au Caucase partout où il y a des sources de pétrole.

Acides du pétrole. — L'objet de nos recherches se composait principalement des acides extraits du produit de distillation ayant le poids spécifique 0,870, c'est-à-dire de l'huile solaire; mais nous nous sommes convaincus que les produits de distillation supérieurs du photogène en contiennent également, tandis que dans les produits plus lourds, comme par exemple dans celui du poids spécifique 0,915, il y en a évidemment moins. Lorsqu'on lave le produit brut du commerce par une solution de soude caustique (5 pour 100), l'acide sulfurique en sépare après la concentration de la solution aqueuse une couche d'huile répandant l'odeur du phénol. Cette huile, jaune d'abord, brunit rapidement, surtout lorsqu'on la chauffe. Elle ne cristallise en aucune manière, pas même par un froid intense. Il est facile de se convaincre que l'on a affaire à des composés semblables au phénol en faisant dissoudre l'acide dans un carbonate alcalin ou en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la solution des acides, dans la soude caustique surtout en chauffant doucement. Les phénols se séparent alors sous la forme d'une couche de liquide brunissant à l'air, et c'est surtout à la présence de ces composés qu'il faut attribuer la propriété qu'ont les produits de distillation bruts de prendre une teinte foncée.

Les acides épurés de la manière que nous venons de décrire ne répandent plus comme auparavant une odeur de

goudron. Ils forment avec la soude un savon qui se dissout facilement dans l'eau et en est précipité par des sels solubles de la même manière que les savons des acides gras; mais il se distingue beaucoup de ces derniers, en ce qu'il ne durcit pas, quelque temps prolongé qu'on mette à le faire sécher. En un mot, c'est un savon mou. La distillation de petites quantités de ces acides a montré que ceux même qui bouillent au-dessus de 300° ne cristallisent pas à —15°. La recherche sur les acides n'entrant pas d'abord dans le plan de nos travaux, nous ne nous sommes pas appliqués à en déterminer les quantités dans les différents produits de la distillation du pétrole; cependant nous croyons pouvoir affirmer qu'ils méritent l'attention de l'industrie.

De 610^{gr} du mélange des acides, 38 pour 100 seulement distillèrent jusqu'à 360°. Le reste, qui s'était fortement coloré en brun, ne durcit pas. Après avoir fait distiller les acides une seconde fois, nous nous servîmes pour nos travaux de la portion bouillant à 250°-300°. Nous ne pûmes procéder à l'épuration par la distillation fractionnée, vu qu'elle donnait lieu à la décomposition des acides avec formation d'hydrocarbures, à ce qu'il paraît. Le mélange ayant été transformé en éther méthylique, les phénols ne s'éthérifièrent point et furent éliminés par l'alcali. Le mélange des éthers commença à distiller à 215° et passa jusqu'à 325°, ces dernières portions se colorant en brun; la plus grande partie distillait de 265° à 285°. Par un fractionnement soigné, avec déphlegmation, nous obtenons un grand nombre de fractions; deux d'entre elles bouillant avec un thermomètre de M. Zincke, sans déphlegmateur, à 205°-210°, et 226°-229°, donnèrent par l'analyse des résultats satisfaisants.

Analyse de l'éther 205°-210°.

	CO^2.	H^2O.
I. 0^{gr},3660 de la substance donnèrent...	0^{gr},9675	0^{gr},3610
II. 0^{gr},3005 » » ...	0^{gr},7985	0^{gr},3005

	Trouvé pour 100.		$C^{12}H^{22}O^2$ contient
	I.	II.	pour 100.
C.....	72,70	72,48	72,72
H.....	10,95	11,11	11,11
O.....	16,35	16,41	16,16

Analyse de l'éther 226°-229°.

$0^{gr},4215$ de la substance donnèrent :

CO^2.....	$1^{gr},1560$
H^2O.....	$0^{gr},4290$

	Trouvé pour 100.	$C^{13}H^{24}O^2$ contient pour 100.
C.....	74,27	73,58
H.....	11,21	11,32
O.....	14,52	15,09

Deux analyses du produit bouillant à 240°-245° montrèrent que les portions à point d'ébullition plus élevé contiennent des éthers et des oxacides.

	Pour 100.	
	CO^2.	H^2O.
$0^{gr},3575$ de substance donnèrent.....	$0^{gr},9125$	$0^{gr},3635$
$0^{gr},2140$ » »	$0^{gr},5470$	$0^{gr},2170$

	Pour 100.	
C.....	69,62	69,67
H.....	11,30	11,24
O.....	19,08	19,09

Ces éthers sont des liquides huileux à odeur de fruits suave; à mesure que la température de l'ébullition s'élève, l'odeur devient moins agréable et celle des portions bouillant au-dessus de 250° rappelle l'odeur de l'huile d'olive non raffinée. Les produits bouillant au-dessus de cette

température se décomposent en partie en formant un résidu brun, la portion distillée ayant une teinte jaune; la décomposition augmente à mesure que le point d'ébullition monte. Les deux premiers éthers sont évidemment des dérivés de deux acides homologues

$$C^{10}H^{19}CO^2H \quad \text{et} \quad C^{11}H^{21}CO^2H,$$

l'acide *endécanaphténique* et l'acide *dodécanaphténique*. La température de l'ébullition autant que l'analyse font penser que le deuxième éther contenait une petite quantité d'un homologue supérieur. Pour saponifier les éthers, on les fit bouillir avec une solution saturée de baryte dans un appareil à réfrigérant inverse. Après plusieurs heures d'ébullition, il se forma un précipité visqueux d'un sel de baryte. Pour éliminer une petite quantité d'éthers non décomposés, on ajouta une grande quantité d'eau, et l'on fit bouillir jusqu'à ce que l'odeur eût complètement disparu. L'excès de baryte fut éloigné par l'acide carbonique. Les sels de baryte sont peu solubles dans l'eau, tant chaude que froide, et celui de l'acide dodécanaphténique l'est encore moins que l'autre. Lorsque l'on évapore leur solution, ils s'en séparent sous la forme d'une pellicule résineuse comme un emplâtre et pouvant être réduite en poudre après avoir été séchée. Nous n'avons pas réussi à en obtenir une portion pouvant servir à l'analyse, vu que celle que nous avions essayé de sécher perdait pendant quatre jours, à une température de 115°, de plus en plus de son poids et prenait une teinte jaunâtre. Les sels de *chaux* et de *magnésie* sont assez solubles. Avec l'acétate de plomb, les sels solubles donnent un précipité blanc insoluble dans l'eau chaude et se prenant par la fusion en une masse résineuse. Les précipités verts, produits par des sels de cuivre, ne s'agglomèrent pas par la fusion. Ce sont les sels d'argent qui pourront le mieux servir à l'étude de ces acides; ils forment des précipités granuleux, se dissolvant

en partie dans l'eau bouillante sans noircir et passant après le refroidissement à l'état floconneux. Les acides naphténiques doivent être mis au nombre des acides très faibles; ils dissolvent les carbonates des métaux terreux, mais sont à leur tour chassés par un excès d'acide carbonique; lorsque l'on fait passer le courant de gaz, la solution est troublée par l'acide qui est mis en liberté et par le sel qui se précipite, mais au bout de quelque temps le liquide redevient clair et les gouttes d'huile disparaissent. A l'état libre, l'acide endécanaphténique et l'acide dodécanaphténique sont des huiles incolores, insolubles dans l'eau, à odeur faible, mais caractéristique, rappelant celle de l'acide diéthylcrotonique. Ce sont des combinaisons saturées, ne décolorant pas l'eau de brome. Ils se trouvent dans les mêmes rapports avec les naphtènes que les acides de la série grasse, avec les paraffines

$$C^nH^{2n} — C^nH^{2n-2}O^2, \quad C^nH^{2n+2} — C^nH^{2n}O^2.$$

Lors de leurs recherches sur les acides des produits de distillation du pétrole valaque lourd, MM. Hell et Meidinger (1) réussirent à séparer l'acide $C^{11}H^{20}O^2$. Il suffit de comparer la description des propriétés de leur acide *pétrolique* avec celles de l'acide endécanaphténique, pour reconnaître que ces deux substances sont identiques. L'éther éthylique de l'acide pétrolique bouillait à 236°-240°; l'éther méthylique du nôtre à 205°-210°. L'acide pétrolique est une huile incolore qui ne solidifie pas, ne se combine pas avec le brome et donne un savon mou; ses sels de baryte et de plomb sont des substances pareilles à des emplâtres; les sels d'argent forment un précipité granuleux qui ne noircit pas. MM. Hell et Meidinger attribuent le caractère faible de cet acide à l'absence du car-

(1) *Ber. chem. Gesellsch.*, 1874, p. 1216.

boxyle. Selon eux, l'acide pourrait avoir l'une des formules suivantes (¹) :

$$C^8H^{15}COCH(OH)CH^3 \quad \text{ou} \quad C^8H^{15}\underset{\diagdown\,\diagup}{CHC}(OH)CH^3.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Cette opinion ne s'appuyant que sur le caractère faible de l'acide, nous ne la trouvons pas suffisamment fondée et ne croyons pas avoir le droit de nier l'existence du groupe CO^2H dans les acides naphténiques, vu que ceux-ci chassent facilement l'acide carbonique de ses sels et forment des éthers dans les mêmes conditions que les vrais acides. Leur caractère faible tient évidemment aux particularités du groupe fondamental C^nH^{2n} qui se trouve dans les naphtènes, dont les propriétés, telles que la stabilité des molécules très complexes, même à des températures très élevées, et l'absence de la faculté de cristalliser se répètent avec une telle évidence dans les acides naphténiques. Il est probable que ces acides se forment par oxydation lente des naphtènes sous l'influence d'agents d'oxydation faibles. Nous ne pouvons encore dire si cette réaction est toujours accompagnée par la décomposition de la molécule primitive de l'hydrocarbure, comme nous l'avons presque toujours observé, ou si la lenteur des procédés d'oxydation, tels qu'ils ont lieu dans la nature, la rend moins vive et si la molécule de l'acide conserve tous les atomes de carbone de l'hydrocarbure qui lui donne naissance. L'étude de ces acides est fort intéressante, parce que la détermination du lien qui les unit aux naphtènes rendrait en même temps plus claire la structure chimique de ces derniers, et ce sont encore les hydrocarbures C^nH^{2n} qui attirent particulièrement notre attention par le fait qu'ils dérivent probablement de ces acides selon l'équation

$$C^nH^{2n-1}CO^2H = C^nH^{2n} + CO^2.$$

(¹) *Ber. chem. Gesellsch.*, 1877, p. 455.

En résumant tout ce que nous ont appris jusqu'à présent nos recherches sur le pétrole caucasien de la presqu'île d'Apchéron, nous en tirons les conclusions suivantes. La plus grande partie, peut-être jusqu'à 80 pour 100 de ce pétrole, est formée de naphtènes C^nH^{2n} et dans les portions à point d'ébullition plus élevé peut-être aussi

$$C^nH^{2-n^2} \quad \text{et} \quad C^nH^{2n-4},$$

cette dernière supposition étant fondée sur certaines analyses de M. Schützenberger, dans lesquelles il a trouvé pour l'hydrocarbure bouillant à 216°-248°, sous une pression de 200^{mm} :

	Pour 100.
C.....	86,28
H.....	13,73

tandis que C^nH^{2n} contiennent

	Pour 100.
C.....	85,71
H.....	14,28

Le second rang pour la quantité (environ 10 pour 100) est occupé par les hydrocarbures aromatiques, dont les uns appartiennent à des séries déjà connues, les autres à de nouvelles séries évidemment isomères de celle du styrol et de ses isologues, dont ils se distinguent par l'absence de la capacité d'entrer en combinaison directe avec le brome, donnant avec celui-ci des produits de substitution. Le caractère aromatique de ces nouveaux hydrocarbures s'exprime par la propriété qu'ils ont de former des sulfacides et des produits nitrés par substitution directe. Une autre partie essentielle du pétrole se compose de substances oxygénées à caractère acide et surtout à caractère neutre. Outre les substances ci-dessus mentionnées, le pétrole contient encore, quoique en petites quantités, des phénols et des hydrocarbures non saturés appartenant ou aux séries grasses, ou, ce qui est très possible, à la série des hydrocarbures

C^nH^{2n-2} que nous avons obtenus artificiellement des naphtènes.

Quant aux hydrocarbures de la série C^nH^{2n+2}, M. Eichler a démontré la présence du pentane dans le pétrole de Bakou, ce qui fut constaté par M. Mendéléieff. MM. Beilstein et Courbatoff ont trouvé le pentane, l'hexane et l'heptane dans le pétrole du Caucase central, mais ils pensent que la présence d'hydrocarbures saturés constitue la différence entre celui-ci et le pétrole de Bakou. Nous croyons qu'il n'y a guère de différence dans la composition chimique du pétrole provenant des diverses sources du Caucase. Cette différence peut être quantitative, mais non qualitative, c'est-à-dire que, dans l'une des espèces, c'est la série C^nH^{2n+2} qui prédomine ; dans l'autre, au contraire, la série C^nH^{2n} ; que, dans l'une, il y a surtout des hydrocarbures plus volatils, tandis que l'autre contient ceux qui distillent à des températures élevées. Nous croyons pouvoir dire cela du pétrole en général, de quelque endroit qu'il provienne.

La différence dans la quantité relative des éléments des termes supérieurs des séries C^nH^{2n+2} et C^nH^{2n} est si petite qu'elle ne dépasse pas les limites d'une erreur d'analyse possible et même, dans les termes inférieurs, la présence de 10 pour 100 de paraffines exerce une influence à peine sensible. Voilà à quoi tient la difficulté de constater leur présence dans les hydrocarbures du pétrole ; mais, comme elle est prouvée pour les parties bouillant au-dessous de 100°, il est fort probable qu'ils se trouvent aussi dans celles qui distillent à des températures supérieures, quoique en moindre quantité. Comme preuve en faveur de cette opinion, nous rappelons le résultat de l'analyse d'un échantillon d'octonaphtène dont nous avons fait mention plus haut.

L'opinion que *les principaux hydrocarbures du pétrole et les hydrocarbures aromatiques hexahydrogénés sont*

identiques doit être abandonnée. Elle avait été fondée sur la similitude des poids spécifiques et des points d'ébullition des deux fractions 95°-100° et 115°-120° et sur la possibilité d'obtenir du trinitro-isoxylène de la dernière d'entre elles; mais il résulte de nos recherches que ces hydrocarbures ne doivent pas être considérés comme des substances homogènes, vu qu'ils n'avaient pas de point d'ébullition constant et n'étaient point purifiés par l'acide sulfurique; par conséquent, ils n'offraient pas de garantie suffisante pour pouvoir être comparés avec de vrais hydrocarbures hexahydrogénés. L'action des agents d'oxydation sur les hydrocarbures du pétrole, dont on se sert également comme preuve en faveur de leur ressemblance avec les hydrocarbures hexahydrogénés, sert avec tout autant de raison à prouver leur conformité avec les hydrocarbures saturés. Autant que l'on en sait sur les réactions d'oxydation des hydrocarbures hexahydrogénés, ces derniers ne se distinguent pas, sous ce rapport, des hydrocarbures saturés. Dans l'un comme dans l'autre cas, l'acide chromique donne lieu à la production d'acide carbonique et d'une petite quantité d'acide acétique. L'acide azotique fait obtenir des produits semblables, mais, d'après M. Schorlemmer (1), il se produirait avec le pentane un peu d'acide succinique et avec le diisoamyle aussi de l'acide œnanthique. MM. Beilstein et Courbatoff ont aussi obtenu de l'acide succinique d'un produit de distillation du pétrole, formé probablement en grande partie d'hexanaphtène. Pour se rendre exactement compte de la ressemblance ou de la différence de l'action de l'acide azotique sur les hydrocarbures hexahydrogénés, il faudrait disposer d'une quantité de ces produits telle que personne n'a encore réussi à en préparer. Nous avons déjà fait observer que la quantité très minime du trinitro-isoxylène donné par quelques naphtènes avec de

(1) *Bulletin de l'Institut technol. de Saint-Pétersbourg*, 1880-1881, p. 231.

l'acide azotique fumant doit être mise sur le compte de l'isoxylène que l'on trouve mêlé aux hydrocarbures, et dans tous les cas, si, en lâchant la bride aux suppositions, on attribue la formation des produits nitrés à la présence d'un hydrocarbure hexahydrogéné, on ne peut pourtant pas soutenir que le pétrole est formé principalement de tels hydrocarbures. Afin d'écarter toute possibilité de supposer que les trinitro-isoxylènes puissent être formés aux dépens du xylène préexistant, M. Courbatoff (1) fait mention de l'essai qu'il fit dans le but d'obtenir ce produit de la fraction 135°-140°, dans laquelle le xylol devait se trouver, si toutefois il y en a dans le pétrole. Il obtint un produit nitré fondant à 170° après *une cristallisation* d'une solution alcoolique, et en conclut que, dans ladite portion, il ne se trouve pas d'isoxylène. Nous croyons, de notre côté, que cet essai prouve le contraire, vu que la substance obtenue par M. Courbatoff était probablement du trinitro-isoxylène, qui fondait à 176°, mais qui n'était pas suffisamment purifié. Nous espérons pouvoir sous peu fournir des indications aussi exactes sur le xylène du pétrole que nous en avons données sur le pseudo-cumène. La réaction produite par l'acide azotique, que MM. Beilstein et Courbatoff citent à l'appui de leur opinion, sert au contraire à la réfuter. Tous les hydrocarbures aromatiques hexahydrogénés connus se transforment facilement en produits nitrés aromatiques correspondants, l'hexahydrobenzine et le hexahydromésitylène même, avec l'acide azotique fumant (Wreden, Baeyer). Dans leur manière de se comporter avec l'acide azotique, les naphtènes ressemblent plutôt aux terpènes tétrahydrogénés, qui, comme l'a montré M. Orloff, ne forment pas de produits de substitution nitrés.

Par leurs points d'ébullition et leurs poids spécifiques, les naphtènes se rapprochent en effet des hydrocarbures

(1) *Ann. Ch. Ph.*, t. CXLVII, p. 216.

hexahydrogénés, quoiqu'ils soient sensiblement plus légers. Mais leurs températures d'ébullition sont aussi semblables à celles des hydrocarbures saturés correspondants du pétrole américain et de ceux que l'on obtient par la distillation par des vapeurs surchauffées des acides gras supérieurs, ainsi que de certaines oléfines. Les poids spécifiques, se rapprochant des poids spécifiques de celles des oléfines qui bouillent à peu près à la même température, se distinguent beaucoup de ceux des paraffines, quelles qu'en soient l'origine et la structure.

Il n'y a pas de doute qu'on trouvera dans le pétrole du Caucase des naphtènes isomères, de même que dans celui d'Amérique on a trouvé des paraffines isomères, et c'est vers ce but que sera dirigée une partie des travaux qui se font dans notre laboratoire. Par leur caractère chimique, les naphtènes ressemblent beaucoup aux paraffines. Comme ces dernières, ils donnent avec le chlore des produits de substitution formant, comme l'a indiqué M. Schorlemmer par rapport aux paraffines, dans les mêmes conditions, des monochlorures isomères. Ces derniers peuvent être transformés en éthers et ceux-ci en alcools. Les uns des chlorures isomères se dissocient facilement en HCl et un des hydrocarbures C^nH^{2n-2}. Les autres sont très stables, à l'exemple des chlorures normaux des paraffines. Les hydrocarbures C^nH^{2n-2}, qu'on pourrait appeler *naphtylène*, se comportent comme de véritables combinaisons non saturées. Enfin, sous l'action de certains agents d'oxydation, les naphtènes peuvent se condenser en formant des isologues supérieurs, ainsi que des produits oxygénés. Cette propriété de donner des produits de condensation forme-t-elle un trait caractéristique de ces hydrocarbures ou leur est-elle commune avec d'autres? Cette question ne peut encore être résolue, à cause de l'insuffisance des recherches, qui ne donnent des indications que par rapport à quelques-uns des hydrocarbures aromatiques; la naphtaline se

transforme, par exemple, à l'aide du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, en dinaphtyle, d'après l'équation $2C^{10}R^8 = C^{20}H^{14} + H^2$. Rappelant à un très haut degré les hydrocarbures saturés, les naphtènes forment néanmoins un groupe de combinaisons tout à fait à part, indépendant et en même temps très richement représenté. En partant de ces composés, il est possible d'arriver à un grand nombre de dérivés nouveaux, analogues sous beaucoup de rapports, par leurs caractères, à ceux des séries grasses. Par leur structure, ils appartiennent évidemment aux combinaisons dont la Chimie moderne explique les propriétés par l'hypothèse dite de la chaîne fermée ; pour travailler avec succès dans ce nouveau domaine de la Chimie, il s'agit principalement de trouver le noyau primitif dont tous les membres de la série homologue puissent être dérivés. En ce moment, il serait encore difficile de dire quelque chose de certain par rapport à ce noyau, mais il est probable qu'il doit être cherché parmi les hydrocarbures du pétrole, qui bouillent à une basse température, ou peut-être même parmi les produits gazeux. *A priori,* on peut se figurer plusieurs noyaux de cette espèce, et il n'y a pas de raison qui nous obligerait à considérer les naphtènes comme ne formant qu'une série d'isomères, comme le font les homologues de la benzine. Il se peut que nous ayons ici un mélange de dérivés isomères de plusieurs noyaux. Quelque séduisantes que soient ces suppositions, il serait peu désirable en ce moment qu'elles fussent fondées, vu qu'il serait fort difficile d'isoler ces isomères du mélange dans lequel ils se trouveraient et par conséquent aussi de les étudier. Dans tous les cas, les naphtènes présentent un terrain étendu, qui promet d'être riche en résultats et donnera encore de l'ouvrage à bien des chimistes.

A notre avis, les naphtènes ne sont pas seulement particuliers au pétrole du Caucase. Nous pensons que les hy-

drocarbures C^nH^{2n} trouvés dans celui du Hanovre ne sont guère autre chose, et il paraît qu'on en peut dire autant de celui de Galicie et du pétrole birman. MM. Busenius et Eisenstück mentionnent la présence de C^nH^{2n} dans le pétrole du Hanovre, mais ne disent pas si ces substances se combinent avec le brome ou non (1); M. Ulsmann, au contraire, considère ces hydrocarbures comme saturés (2) et en a obtenu des produits de substitution avec le chlore. MM. Warren de la Rue et Hugo Muller ont trouvé des hydrocarbures saturés (3) dans le pétrole birman; MM. Warren et Storer les tiennent pour des homologues de l'éthylène. M. Pébal (4) mentionne dans ses Notes succinctes que M. Freund a trouvé dans le pétrole de Borislaw des homologues de l'éthylène, sur lesquels cependant l'action de l'acide sulfurique à la température ordinaire est nulle. Toutes ces contradictions apparentes s'expliquent facilement, maintenant que nous savons que les naphtènes, ne pouvant former de combinaisons directes, ont des formules qui en font des isomères des oléfines.

Les naphtènes peuvent être tirés non seulement de produits naturels tels que le pétrole, ils peuvent encore être produits artificiellement. Dans son *Rapport sur les recherches faites sur les produits de la distillation par voie sèche de la colophane*, publié récemment, M. Renard (6) mentionne des hydrocarbures C^nH^{2n} trouvés à côté d'hydrocarbures aromatiques. Les composés C^7H^{14}, C^8H^{16} et C^9H^{18} qu'il décrit ressemblent beaucoup aux naphtènes. C^8H^{16} bout à 120°-123°, ne se combine pas avec le brome, n'est pas décomposé par l'acide sulfurique

(1) *Ann. Ch. Ph.*, t. CXIII, p. 115.
(2) *Ibid.*, t. CXIV, p. 279.
(3) *Jahresb. d. d. Chem. Gesellsch.*, 1856, p. 606.
(4) *Zeitschr. f. Chemie*, 1868, p. 231.
(5) *Ann. Ch. Ph.*, t. CXV, p. 19.
(6) *Comptes rendus*, t. XCV, p. 141, 245.

fumant et ne donne pas de produits nitrés avec l'acide azotique fumant. Tous ces traits rappellent beaucoup l'octonaphtène, bouillant à 119°; il n'y a de différences que dans les poids spécifiques, celui de l'octonaphtène étant de 0,7582 à 17°, celui de l'hydrocarbure trouvé par M. Renard 0,764 à 19°, différence qui d'ailleurs pourrait s'expliquer par les impuretés contenues dans la substance, formées par des produits bouillant à une température plus haute. Le point d'ébullition de C^9H^{18} est plus élevé que celui du nonaphtène, étant 147°-150°. Cet hydrocarbure, ainsi que C^7H^{14}, qui bout à 95°-98°, diffèrent par leurs points d'ébullition beaucoup plus que les homologues, c'est-à-dire de plus de 20°, et en sens opposé. Nous avons de notre côté trouvé une différence anormale semblable pour $C^{14}H^{28}$ et $C^{15}H^{30}$, ce qui nous confirme dans notre opinion sur l'existence d'isomères parmi les naphtènes. En ce moment, M. Staradoubski a entrepris dans notre laboratoire un travail qui a pour objet de trouver une solution définitive à cette question, et il dispose d'une assez grande quantité d'un hydrocarbure bouillant vers 150°, qui probablement sera identique avec la substance trouvée par M. Renard.

En terminant l'exposition de nos recherches, nous croyons de notre devoir de témoigner notre reconnaissance à MM. Bongardt, Melnikoff, Janowkine, Konovaloff et Salomon, de nous avoir aidé à vérifier quelques-unes des données que nous avions trouvées, ainsi qu'à élaborer certaines questions de détail.

MÉMOIRE SUR LES FRANGES DES LAMES CRISTALLISÉES UNIAXES SIMPLES OU COMBINÉES;

PAR M. BERTIN.

I.

HISTORIQUE.

Les couleurs que présentent les lames cristallisées dans la lumière polarisée ont été découvertes par Arago en 1811.

« En examinant, par un temps serein, une lame mince de mica, à l'aide d'un prisme de spath d'Islande, il vit que les deux images qui se projetaient sur l'atmosphère n'étaient plus blanches, mais étaient colorées de couleurs complémentaires. »

Il remarqua de suite que ces couleurs variaient avec l'épaisseur de la lame, avec son inclinaison sur le rayon, avec l'azimut de sa section principale et de celle de l'analyseur. Il savait que la lumière émise par un ciel serein était polarisée; il pouvait donc remplacer le ciel par un polariseur quelconque et observer ces phénomènes dans un appareil de polarisation ordinaire. Il put alors remplacer le mica par une lame mince de chaux sulfatée, puis ensuite par un quartz perpendiculaire de 6^{mm} d'épaisseur et établit ainsi d'une manière presque complète la partie expérimentale de cette branche importante de l'Optique, à laquelle on a donné le nom de *polarisation chromatique*.

Ce Mémoire, d'une importance considérable, a été lu à l'Académie le 11 août 1811, analysé dans le *Moniteur universel* du 31 août suivant (1) et publié dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences* pour 1812 (2).

(1) *OEuvres d'Arago*, t. VII, p. 382.
(2) *Ibid.*, t. X, p. 36 à 74.

Dans les expériences primitives, la lame cristallisée étant placée entre le polariseur et l'analyseur, et assez loin de celui-ci, l'œil placé derrière l'analyseur recevait de la lumière parallèle, dont tous les rayons avaient traversé la lame de la même manière; l'effet devait être le même dans toute l'étendue du champ, et l'on ne pouvait obtenir que des teintes plates, si la lame était homogène et partout de même épaisseur. Il n'en eût plus été de même si la lame avait été tout près de l'analyseur; la lumière eût été convergente vers l'œil, les rayons auraient traversé la lame sous des épaisseurs différentes et dans des azimuts différents par rapport aux sections principales; les couleurs n'auraient plus été des teintes plates, mais elles se seraient distribuées sur la plaque suivant certaines lignes qu'on a appelées depuis des *lignes isochromatiques* ou des *franges*. La découverte des franges devait donc appartenir au premier qui aurait l'idée de rapprocher l'œil et la lame cristallisée de l'analyseur; elle fut faite en 1813 par Brewster, le célèbre physicien d'Édimbourg, auquel l'Optique doit tant d'observations intéressantes.

Dans les expériences qu'il communiqua à la Société royale de Londres le 23 décembre 1813 (¹), il analysait la lumière avec une plaque d'agate, qui jouit à peu près des mêmes propriétés que la tourmaline, si employée maintenant comme analyseur; il regardait obliquement avec cet analyseur une lame de topaze de $2^{mm},57$ d'épaisseur, présentée obliquement à la lumière incidente, qui se polarisait par réflexion. Le rayon réfléchi traversait la topaze, suivant l'un de ses axes, autour duquel on apercevait des anneaux elliptiques. Dans d'autres cas, la lumière incidente, au lieu d'être polarisée par réflexion sur la lame elle-même, était polarisée à l'avance par une glace noire; mais les anneaux étaient toujours vus autour de l'axe de la lame cristallisée.

(¹) *Transactions philosophiques* pour 1814, p. 187 à 230.

Dans son *Manuel d'Optique* (1) il décrit un procédé plus parfait. Son polariseur était un paquet de dix ou douze verres à vitres, ou ce qui vaut mieux de lames de flint-glass bien huilé; l'analyseur était également une petite pile de glaces; la lumière se réfléchissait sur les deux piles sous l'angle de polarisation (56°45′) et dans des plans perpendiculaires : la lame cristallisée était placée entre les deux.

« En approchant l'œil et la lame aussi près que possible de l'analyseur, je découvris, dit Brewster, les anneaux autour des axes des cristaux à un ou deux axes, notamment dans le rubis, l'émeraude, la topaze, la glace, le nitre et dans une foule d'autres corps; le Dr Wollaston les découvrit ensuite dans le spath d'Islande. »

Cette attribution des anneaux du spath à Wollaston n'a pas d'autres garanties qu'une note de Brewster, mise en bas de l'un de ses Mémoires de 1817 et dans laquelle il rapporte que Wollaston lui a montré ces anneaux en 1814 (2). Cette note de 1817 ne peut pas détruire les droits de Biot, qui a présenté les anneaux du spath à l'Institut le 30 novembre 1815 (3).

Après la découverte de Brewster, qui complétait si heureusement celle d'Arago, les phénomènes de la polarisation chromatique étaient connus aussi bien dans la lumière convergente que dans la lumière parallèle; mais on n'en connaissait pas la théorie. Le Dr Thomas Young avait bien écrit en 1814 (4) que les couleurs des lames minces cristallisées étaient dues à l'interférence des rayons ordinaire et extraordinaire, qui avaient pris dans les lames un

(1) Édition anglaise publiée en 1831, traduite en 1833 par Vergnault, et publiée dans la collection des *Manuels Roret*, 2 petits volumes. (*Voir* les Chapitres XXI et XXII.)

(2) *Transactions philosophiques* pour 1818, p. 213.

(3) *Traité de Physique expérimentale*, t. IV, p. 542.

(4) *Quarterly Review pour* 1814. — *Œuvres d'Arago*, t. VII, p. 391.

certain retard : la nécessité de la polarisation à l'entrée et à la sortie restait un mystère. La théorie complète fut donnée par Fresnel dans deux Mémoires présentés à l'Académie des Sciences le 7 octobre 1816 et le 19 janvier 1818, sur lesquels Arago fit un rapport le 4 juin 1821 (1). Nos Annales ont publié, à la suite de ce Rapport, une Note étendue de Fresnel lui-même, *Sur le calcul des teintes que la polarisation développe dans les lames cristallisées* (2).

La théorie de Fresnel est devenue classique. Il en a tiré lui-même toutes les conséquences offrant quelque intérêt, soit dans la polarisation rectiligne, soit dans la polarisation circulaire ou elliptique. Mais il ne l'a appliquée qu'aux couleurs des lames minces observées dans la lumière parallèle. Il ne s'est jamais occupé des lames épaisses observées dans la lumière convergente, c'est-à-dire du phénomène des franges. Mais le passage de l'une à l'autre n'était pas difficile à franchir. Arago, qui décrivit en 1824 les franges des cristaux à un et à deux axes dans sa *Notice sur la polarisation de la lumière* (3), n'en donne pas la théorie. Elle apparaît, pour la première fois, à ce que je crois, dans le Mémoire que G.-B. Airy a publié en 1831 sur les franges du spath et du quartz perpendiculaires à l'axe, observées dans la lumière polarisée d'une manière quelconque (4).

Laissons de côté les lames minces et la lumière parallèle et bornons-nous à étudier les franges données par les lames plus épaisses observées dans la lumière convergente. Depuis le Mémoire d'Airy, tout était connu dans ces franges, les phénomènes et la théorie, pourvu qu'on se

(1) *Voir* les *OEuvres de Fresnel*, t. I, p. 553-558, et les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVII, p. 80.

(2) *OEuvres de Fresnel*, t. I, p. 609-663; et *Annales*, t. XVII, p. 102, 167 et 312.

(3) *OEuvres d'Arago*, t. VII, p. 393 et 404.

(4) *Annales de Poggendorff*, t. XXIII, p. 204-280.

bornât à des cristaux perpendiculaires à l'axe, ou à la ligne moyenne si le cristal était biaxe. En nous restreignant encore aux cristaux à un axe, nous ne savions rien sur les lames qui n'étaient pas taillées perpendiculairement à l'axe.

II.

FRANGES DES LAMES UNIAXES TAILLÉES OBLIQUEMENT A L'AXE.

L'étude de ces franges présente une double difficulté, l'une théorique, l'autre expérimentale.

La théorie reposant sur cette idée que les franges sont produites par l'interférence des deux rayons qui ont traversé la lame, l'un ordinairement, l'autre extraordinairement, exige que l'on calcule le retard imprimé par la lame à ces deux rayons : or ce calcul est facile quand la lame est perpendiculaire à l'axe, mais il devient plus compliqué quand la lame est oblique.

D'autre part, l'expérience est facile avec les lames perpendiculaires, parce que les rayons normaux, se mouvant suivant l'axe, ont un retard zéro, et les franges sont toujours d'un ordre peu élevé : on peut donc les observer dans la lumière blanche. Mais, si la lame est oblique à l'axe, les rayons normaux ont un retard considérable, la frange centrale est déjà d'un ordre élevé, les franges latérales le sont pareillement, et l'on ne peut plus rien voir dans la lumière blanche : il faut alors employer la lumière monochromatique, ce qui n'est facile que depuis l'invention de la lampe à alcool salé, que Brewster a fait connaître aux physiciens seulement en 1822.

Dans les Notes sur la polarisation, publiées par Delezenne en 1834, on voit que ce physicien s'occupait déjà de lames obliques et de lumière monochromatique. Mais Delezenne s'occupait plus d'expériences que de théorie.

Le premier Mémoire sur la théorie des franges des cris-

taux obliques est dû à J. Müller, de Darmstadt (1). L'auteur considère successivement une lame parallèle à l'axe et une lame inclinée à 45° sur l'axe; la théorie lui indique que les franges de la première lame doivent être des hyperboles équilatères conjuguées, ce qui est vrai, et que celles de la seconde doivent être des lignes droites, ce qui n'est pas exact. L'observation à la lumière monochromatique confirme ces résultats, ce qui tient pour le second cas à ce qu'elle se faisait avec une pince à tourmalines, dont le champ était très petit. L'auteur a eu ensuite l'idée de prendre deux lames égales et de les superposer en croisant leurs sections principales. Les franges se voient alors dans la lumière blanche. Les premières sont toujours des hyperboles, les secondes sont des lignes droites, qu'on appelle maintenant *franges de Savart*, parce qu'elles sont employées dans le polariscope de ce nom.

Après ce Mémoire, il faut aller jusqu'en 1842 pour en trouver un second sur le même sujet; il est dû à Langberg, de Christiania. L'auteur s'est proposé d'étudier les combinaisons de cristaux taillés sous les angles 45° et 90° par rapport à l'axe, suivant que les sections principales des lames superposées sont parallèles, perpendiculaires ou inclinées à 45°, et suivant que ces lames appartiennent à des cristaux de même signe ou de signes contraires. Il en résulte des combinaisons très variées; mais le Mémoire est très obscur et aurait besoin d'être refondu : c'est sans doute pour cela qu'il a été oublié.

En 1853, M. E. Wilde a voulu soumettre la théorie des lames obliques à une vérification expérimentale (3). Il a considéré successivement les lames perpendiculaires à

(1) *Annales de Poggendorff*, t. XXXIII, p. 257 à 300 (1834), et t. XXXV, p. 95 à 111, et p. 261 à 277 (1835).

(2) *Annales de Poggendorff*, *Ergängsungsband* (supplément) de 1842, p. 529 à 565.

(3) *Annales de Poggendorff*, t. LXXXVIII, p. 99 à 114, et p. 197 à 223.

l'axe, les lames parallèles à l'axe et enfin celles qui sont taillées à 45° sur l'axe.

En 1852, G.-S. Ohm avait présenté à l'Académie de Munich un premier Mémoire sur les franges des lames uniaxes isolées; l'année suivante il en donna la suite relative aux franges des lames uniaxes superposées (1). Ce Mémoire, beaucoup trop long (il a 215 pages in-4°), a été fort bien analysé par M. Neumann, de Kœnigsberg, dans l'*Annuaire de la Société de Physique* de Berlin (2).

Ce travail de Ohm est un progrès réel sur celui de Langberg. Il est moins complet, mais il est mieux ordonné. Au lieu de considérer les cristaux combinés d'une manière quelconque, il réduit cette combinaison aux cas les plus simples, qui donnent en même temps les franges les plus curieuses. Il y a longtemps que j'ai introduit l'étude de ces franges dans mon enseignement; mais, pour que cette étude ne prît pas un temps disproportionné avec son importance, il a fallu en simplifier considérablement la théorie. Il m'a suffi d'appliquer la méthode que j'avais déjà employée dans mon Travail sur la surface isochromatique (3).

III.

THÉORIE SIMPLIFIÉE DES FRANGES DES LAMES UNIAXES.

Si l'on suppose un foyer de lumière polarisée concentré sur la première face de la lame cristallisée, les rayons émanés de ce point pourront être groupés par couples de deux rayons qui parcourront le cristal sensiblement dans la même direction, mais avec des indices différents. Le lieu des points où ces rayons viendront rencontrer la seconde face de la lame avec un retard constant, et y produi-

(1) *Mémoires de l'Académie de Munich*, t. VII, p. 43-149, et p. 265-370.

(2) *Fortschritte der Physik im Jahre* 1855, t. XI, p. 287-294.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 69; 1861.

ront par conséquent la même interférence, s'appelle la *courbe isochromatique*. La lame étant placée, je suppose, dans une pince à tourmalines, l'effet sera maximum lorsque les tourmalines seront croisées et que la section principale de la lame sera à 45° des axes des tourmalines. Dans ce cas, l'intensité de la lumière sur la courbe isochromatique, caractérisée par le retard δ, est

$$(1) \qquad I = \sin^2 \pi \frac{\delta}{\lambda}.$$

La lumière est nulle lorsque le retard comprend un nombre entier de longueurs d'onde K : dans ce cas la courbe isochromatique se détache en noir sur un fond brillant; on l'appelle alors plus spécialement la *frange*. Elle est alors caractérisée par la relation

$$(2) \qquad \delta = K\lambda.$$

En appelant e l'épaisseur de la lame, r l'angle de la normale à la lame avec le couple de rayons interférents, et par suite $\frac{e}{\cos r}$ le chemin parcouru par les deux rayons ordinaire et extraordinaire, l'un avec l'indice ordinaire n et l'autre avec l'indice variable μ, on aura d'abord, pour le retard,

$$\delta = (\mu - n)\frac{e}{\cos r}.$$

Mais, en désignant par n' l'indice extraordinaire et par θ l'angle que fait la direction commune des deux rayons avec l'axe du cristal, on peut exprimer $\mu - n$ par la formule approchée

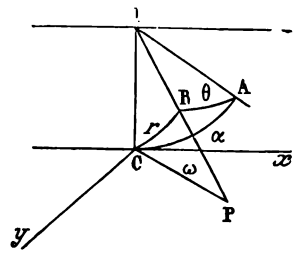
$$\mu - n = (n' - n)\sin^2\theta,$$

d'où

$$(3) \qquad \delta = \frac{(n' - n)e\sin^2\theta}{\cos r}.$$

Considérons l'angle trièdre qui aurait pour arêtes : la normale à la lame IC, la direction de l'axe optique faisant avec la normale l'angle AIC $= \alpha$, la direction du couple

Fig. 1.



de rayon IR faisant avec la normale l'angle RIC $= r$ et avec l'axe l'angle RIA $= \theta$.

Appelons $\omega = PCx$ l'angle de la section principale ICA avec le plan de réfraction ICR; la première équation de la Trigonométrie sphérique nous donnera

$$\cos\theta = \cos\alpha\cos r + \sin\alpha\sin r\cos\omega,$$

d'où

$$\sin^2\theta = \sin^2\alpha + \cos^2\alpha\sin^2 r - \sin^2\alpha\sin^2 r\cos^2\omega + \sin 2\alpha\cos\omega\sin r\cos r.$$

En substituant cette valeur de $\sin^2\theta$ dans l'équation (3), on obtiendra l'équation de la frange. En se bornant au cas où l'angle r est petit, comme dans la pince à tourmalines, on peut négliger les puissances de $\sin r$ supérieures à la seconde, et alors, si l'on représente par P la différence de marche des rayons perpendiculaires à la lame, en posant

$$P = (n' - n)e\sin^2\alpha, \tag{4}$$

l'élimination conduit à l'équation finale

$$\left\{\begin{array}{l}(\cos^2\alpha + \frac{1}{2}\sin^2\alpha)\sin^2 r \\ \quad - \sin^2\alpha\cos^2\omega\sin^2 r - \sin 2\alpha\cos\omega\sin r = \dfrac{\delta - P}{(n' - n)e}.\end{array}\right. \tag{5}$$

Prolongeons le double rayon IR jusqu'à la seconde face de la lame en P, et joignons le point P au point C qui est le centre du champ, puis marquons en Cx la trace de la section principale sur cette seconde face, nous voyons d'abord que l'angle PC$x = \omega$ est l'angle variable, et que sin$r$ est proportionnel au rayon vecteur

$$PC = IC \tang r = e \sin r.$$

Nous avons donc l'équation polaire de la petite frange qui est sur la seconde face de la lame.

Mais cette petite frange se projette sur un tableau qui est placé à la distance D, le rayon IP sort de la lame sous l'angle i; le rayon émergent vient percer le plan du tableau en un nouveau point P, distant du centre du champ d'une quantité ρ, et l'on a toujours la relation

$$\rho = D \tang i = D \sin i = n D \sin r.$$

En remplaçant dans l'équation précédente sin$r$ par $\frac{\rho}{nD}$, on obtient

$$(6)\quad \left\{ \begin{array}{l} (\cos^2\alpha + \frac{1}{2}\sin^2\alpha)\rho^2 - \sin^2\alpha\cos^2\omega\rho^2 - nD\sin 2\alpha\cos\omega\rho \\ \quad = \dfrac{n^2D^2}{(n'-n)e}(\delta - P). \end{array} \right.$$

Telle est l'équation polaire de la frange projetée à la distance D. C'est aussi l'équation de la frange vue par l'œil placé en I, à la distance de la vision distincte D.

Pour l'avoir en coordonnées rectilignes, il faut remplacer ρ^2 par x^2+y^2 et $\rho\cos\omega$ par x, ce qui donne

$$(7)\quad \left\{ \begin{array}{l} (\cos^2\alpha + \frac{1}{2}\sin^2\alpha)y^2 + (\cos^2\alpha - \frac{1}{2}\sin^2\alpha)x^2 - nD\sin 2\alpha x \\ \quad = \dfrac{n^2D^2}{(n'-n)e}(\delta - P). \end{array} \right.$$

Telle est, en définitive, l'équation générale des franges propres aux lames uniaxes taillées obliquement à l'axe.

Elle convient aussi aux lames perpendiculaires à l'axe; il suffit d'y poser $\alpha = 0$, d'où $P = 0$; on obtient alors

$$x^2 + y^2 = \frac{n^2 D^2 k\lambda}{(n' - n)e},$$

ce qui est l'équation bien connue des *anneaux du spath*.

Ici le retard des rayons centraux étant nul, les franges sont d'un ordre peu élevé et peuvent se voir dans la lumière blanche. Il en sera encore de même pour les lames de faible obliquité, parce que, si α est petit, P l'est également. Mais il n'en sera plus de même si α est grand, parce qu'alors les franges seront d'un ordre élevé et ne pourront plus s'apercevoir que dans la lumière monochromatique.

Le moyen le plus simple pour obtenir cette lumière est d'employer la lampe de Brewster ou la lampe à alcool salé. Il faut avoir soin d'y mettre très peu de sel, pour que la mèche ne s'encrasse pas. On mettra devant la lampe une lentille demi-boule, telle que celle que l'on emploie pour l'éclairage du microscope ordinaire; on épanouira ainsi le champ en un disque jaune et l'on regardera ce champ soit avec la pince à tourmalines ordinaire, soit mieux encore avec la pince microscope que j'ai présentée à la Société de Physique le 7 mai 1880, et que j'ai construite spécialement pour ces expériences : on en trouvera la description à la suite de ce Mémoire. Si l'on employait le microscope polarisant, on mettrait l'appareil éclairant devant le miroir polariseur.

La flamme de l'alcool est bien vacillante : c'est un pis-aller. Si l'on a du gaz, on emploiera un bec Bunsen dans la flamme duquel on mettra soit une tige de verre, soit une coupelle en platine contenant du sel marin fondu. On obtient de très bons résultats en mettant sur le bec Bunsen un ajutage à fente, soudé à une petite cuve contenant une dissolution de sel marin, dans laquelle trempent des mèches d'amiante qui sont léchées par la flamme.

J'ai eu beaucoup de peine à obtenir des projections utiles avec la lumière jaune. Après plusieurs tentatives, je me suis arrêté à la flamme du gaz oxyhydrique projetée sur un charbon de cornue devant lequel on met un bâton de verre. Quand le verre commence à fondre, la flamme devient d'un jaune très pur et très intense; mais elle redevient blanche quand le verre est fondu. Il faut donc le glisser doucement devant la flamme; avec un peu d'adresse on parvient à la maintenir constamment jaune et l'on obtient des projections suffisantes à plus d'un mètre. On peut aussi employer simplement un charbon de cornue qu'on a imprégné de sel marin en le faisant cuire dans du sel fondu; mais ces charbons durent peu.

Ces projections seront toujours difficiles. Il faudrait tourner la difficulté en prenant des photographies des franges et les projetant à la lanterne magique. Mais ici les difficultés ont été insurmontables. La lumière jaune du sodium n'est pas photogénique; après une demi-heure de pose, elle n'a donné qu'une épreuve faible et voilée. La lumière verte du thallium est un peu plus favorable. Mais la lumière blanche est toujours plus ou moins mêlée à toutes ces lumières prétendues simples et commence par noircir la plaque avant que l'effet cherché ait pu se produire. M'est avis qu'il faudrait commencer par produire un spectre et prendre dans ce spectre un faisceau peu étendu, de lumière violette, par exemple, pour le faire passer par l'appareil de projection. On projetterait alors les franges dans la lumière suffisamment homogène et privée de blanc et l'on devrait pouvoir les photographier.

Maintenant que nous savons observer les franges des lames obliques, assurons-nous qu'elles ont toujours la forme indiquée par la discussion de l'équation générale.

§ 1. — *Discussion. Lames simples.*

Reportons ici l'équation générale en la modifiant légèrement. Nous supposerons que le retard des rayons centraux est d'un nombre p de longueurs d'onde et nous poserons $P = p\lambda$: p est un nombre quelconque; s'il est entier, la frange centrale est noire; mais elle sera blanche si $p = \frac{2K+1}{2}$; l'intensité est toujours donnée par l'équation (1). Les autres franges seront noires si $\delta = K\lambda$, K étant toujours un nombre entier. L'équation peut alors s'écrire

$$(8)\quad \begin{cases} (\cos^2\alpha + \frac{1}{2}\sin^2\alpha)y^2 + (\cos^2\alpha - \frac{1}{2}\sin^2\alpha)x^2 - nD\sin 2\alpha x \\ \quad = \dfrac{n^2D^2}{(n'-n)e}(K-p)\lambda. \end{cases}$$

Elle représente des courbes du second degré ayant un centre commun, généralement en dehors du champ, mais toujours sur l'axe des x. Le coefficient de x^2 peut être positif, nul ou négatif, ce qui caractérise trois genres de courbes.

Il est nul lorsque $\tang\alpha = \sqrt{2}$, ou pour $\alpha = 54°44'$: l'équation représente alors des paraboles; elle donnera des ellipses si α est plus petit et des hyperboles si α est plus grand.

1° $\alpha < 54°44'$. *Franges elliptiques.* — Le centre des ellipses est toujours du côté des x positifs. Il est en général en dehors du champ de la vision, qui se trouve rempli par des arcs d'ellipses dont la concavité est tournée vers les x positifs ou vers le point où l'axe des x est coupé par l'axe optique (*Pl. I, fig.* 1).

2° $\alpha = 54°44'$. *Franges paraboliques.* — L'équation se réduit alors à

$$y^2 - nD\sqrt{2}.x = \frac{3n^2D^2}{(n'-n)e}(K-p)\lambda$$

avec

$$p\lambda = \tfrac{2}{3}(n'-n)e.$$

Elle représente un groupe de paraboles identiques dont le sommet se déplace sur l'axe des x d'une quantité constante. Les arcs de ces courbes, qui apparaissent dans le champ, sont encore tournés vers les x positifs et peuvent être pris pour des arcs de cercle (*fig.* 2).

3° $\alpha > 54°\,44'$. *Franges hyperboliques.* — Si le coefficient de x^2 est négatif, l'équation représente un système d'hyperboles concentriques; le centre est toujours sur l'axe des x, mais du côté des x négatifs. Les courbes visibles dans le champ ont encore leur concavité tournée vers les x positifs; mais elles prennent une forme hyperbolique prononcée, et on ne peut plus les confondre avec des arcs de cercle (*fig.* 3).

Le cas limite des franges hyperboliques est celui qui correspond à $\alpha = 90°$. L'équation devient alors

$$y^2 - x^2 = \frac{2n^2 D^2}{(n' - n)e}(K - p)\lambda$$

avec

$$p\lambda = (n' - n)e.$$

On voit que les lames parallèles à l'axe donnent deux groupes d'hyperboles équilatères conjuguées correspondant à des valeurs de $K \gtrless p$ (*fig.* 4).

La frange centrale, correspondant à $K - p = 0$, est une croix formée par les asymptotes communes aux deux systèmes : $y = \pm x$. Elle est noire si p est un nombre entier, blanche dans le cas contraire. Elle est de l'ordre p : les hyperboles qui ont leur sommet sur la section principale sont d'un ordre moins élevé, $K < p$; celles qui ont leurs sommets sur l'axe des y sont des franges d'un ordre plus élevé, $K > p$.

Les *fig.* 1, 2, 3, 4 de la *Pl. I* représentent les quatre espèces de franges que nous venons de calculer et qui correspondent à des inclinaisons α de 45°, 54°44', 67°30' et 90°. Dans toutes ces figures la flèche marque la direction de la

section principale de la lame ou de l'axe des x. Elle est à 45° de l'horizontale qui représente la direction de la vibration incidente, ou de l'axe de la tourmaline objective. La verticale est alors la direction de l'axe de la tourmaline oculaire, ou de la section principale du nicol analyseur. Avec la pince à tourmalines on ne voit qu'un petit nombre de franges; avec le microscope polarisant on en voit environ trois fois plus. Les figures actuelles sont des réductions des franges vues au microscope polarisant et dessinées à la chambre claire. Les dessins primitifs ont été tournés de 180°, parce que le microscope renverse les images : les franges se présentent donc ici dans la position où la pince à tourmalines les fait voir. Il en est de même de toutes les figures de la Planche.

Toutes ces lames étaient en quartz de 2^{mm} d'épaisseur; alors $e = 2$, $n' - n = 0,01$. La longueur d'onde des rayons jaunes étant $\lambda = 0^{mm},0005$ à peu près, $\frac{\lambda}{(n'-n)e} = \frac{1}{40,5}$; et le retard p des rayons centraux a les valeurs suivantes :

Pour $\alpha =$	45	54°44′	67°30′	90°
» $\sin^2\alpha =$...	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	0,85	1
» $p =$	20,25	27	34,25	40,5
» $2p =$	40,5	54	68,50	81

Dans la *fig.* 1 les courbes doivent être des arcs d'ellipses données par l'équation

$$3y^2 + x^2 - 4nDx = \frac{3n^2D^2}{40,5}(K - 20,25).$$

Le centre est à la distance $x = +2nD$; les arcs sont moins serrés vers les x positifs.

Dans la *fig.* 2, les courbes doivent être des arcs de paraboles données par l'équation

$$y^2 - nD\sqrt{2}x = \frac{3n^2D^2}{40,5}(K - 27).$$

Le centre est à $+\infty$, les arcs sont équidistants.

Dans la *fig.* 3, les courbes doivent être des arcs d'hyperboles données par l'équation

$$2y^2 - x^2 - 2,5\,n\mathrm{D}x = \frac{3,6.n^2\mathrm{D}^2}{40,5}(\mathrm{K} - 34,25).$$

Le centre est à la distance $x = -\frac{5}{4}n\mathrm{D}$, les franges sont moins serrées du côté des x négatifs. Si les franges précédentes pouvaient être prises pour des arcs de cercle, il n'en est plus de même de celles-ci, qui ont un caractère hyperbolique très prononcé.

Dans la *fig.* 4, les courbes sont des hyperboles centrées données par l'équation

$$y^2 - x^2 = \frac{2n^2\mathrm{D}^2}{40,5}(\mathrm{K} - 40,5).$$

La frange centrale correspondant à $\mathrm{K} = p$ est une croix formée par les asymptotes : ici elle est blanche parce que $p = 40,5$. Les hyperboles sont de deux espèces : celles d'un ordre inférieur à p, tel que 40, 39, 38, ont leur sommet sur l'axe des x ou sur la section principale; celles qui ont leur sommet sur l'axe des y sont d'un ordre supérieur, 41, 42, 43....,

En résumé, on voit que l'accord entre les franges observées et les franges calculées est aussi satisfaisant que possible.

Lames combinées. — On peut avoir encore de nouvelles franges en combinant les lames, c'est-à-dire en les superposant. Nous supposerons qu'elles ont la même épaisseur et nous n'étudierons que les deux cas déjà signalés par Ohm, celui où les sections principales sont parallèles et celui où elles sont croisées.

§ 2. — *Lames superposées. Sections principales parallèles.*

Si, les sections principales étant parallèles, les axes le sont aussi, le système agit comme une seule lame d'épaisseur double. Mais, si l'on fait tourner une des lames de 180°, les axes ne seront plus parallèles, ils seront *renversés*, comme disait Delezenne (1), et le système prendra des propriétés nouvelles.

Le rayon, qui est ordinaire dans le premier cristal, reste ordinaire dans le second et les retards s'ajoutent; de sorte que, si l'on appelle δ et δ' les retards produits par la première et la seconde lame et δ_1 le retard produit par le système des deux, on a toujours

$$\delta_1 = \delta + \delta'. \tag{9}$$

Le retard δ donné par la première lame est connu d'après l'équation (5).

Le retard δ' communiqué par la seconde lame, dont la section principale est à 180° de la première, se trouvera en remplaçant dans cette équation ω par $180 - \omega$, ce qui changera le signe de $\cos\omega$ et donnera

$$\left(\cos^2\alpha + \tfrac{1}{2}\sin^2\alpha\right)\sin^2 r - \sin^2\alpha\cos^2\omega\sin^2 r + \sin 2\alpha\cos\omega\sin r = \frac{\delta' - \mathrm{P}}{(n' - n)e}.$$

En ajoutant cette équation à l'équation (5), le terme en $\sin r$ disparaît et l'on obtient

$$2\left(\cos^2\alpha + \tfrac{1}{2}\sin^2\alpha\right)\sin^2 r - 2\sin^2\alpha\cos^2\omega\sin^2 r = \frac{\delta_1 - 2\mathrm{P}}{(n' - n)e}.$$

En appelant ρ le rayon vecteur de la nouvelle frange et

(1) *Notes sur la polarisation*, par DELEZENNE, dans les *Mémoires de la Société royale des Sciences de Lille pour* 1834.

D la distance à laquelle on la projette, on a toujours

$$\rho = \mathrm{D}\sin i = n\,\mathrm{D}\sin r.$$

Il faut encore remplacer $\sin r$ par $\frac{\rho}{n\mathrm{D}}$; d'où, en passant aux coordonnées rectilignes,

$$(10)\qquad \begin{cases} (\cos^2\alpha + \frac{1}{2}\sin^2\alpha)\,y^2 + (\cos^2\alpha - \frac{1}{2}\sin^2\alpha)\,x^2 \\ \qquad = \dfrac{n^2\mathrm{D}^2\lambda}{2(n'-n)e}(\mathrm{K} - 2p). \end{cases}$$

On a remplacé tout de suite δ_1 par $\mathrm{K}\lambda$ et $2\mathrm{P}$ par $2p\lambda$.

Les franges sont encore des courbes du second degré; mais cette fois elles sont centrées sur le centre du champ. Elles sont représentées dans les *fig.* 5, 6, 7, 8 de la *Pl. I;* les flèches y représentent les deux sections principales qui font entre elles un angle de 180°.

Les franges changent de forme suivant le coefficient de x^2.

1° $\alpha < 54°44'$. — *Franges elliptiques.* — Le grand axe est toujours sur la section principale. Par exemple, en supposant deux lames de quartz de 2^{mm} taillées à 45°, l'équation donne

$$3y^2 + x^2 = \frac{4n^2\mathrm{D}^2}{81}(\mathrm{K} - 40{,}5).$$

Le grand axe est sur l'axe des x, il est plus grand que le petit dans le rapport de $\sqrt{3} = 1{,}7$ à l'unité. Le retard des rayons centraux étant de $40{,}5\lambda$, le centre des ellipses est blanc. La première ellipse noire correspond à $\mathrm{K} = 41$, la seconde à $\mathrm{K} = 42$, etc. Ce sont les franges de la *fig.* 5.

La *fig.* 8 représente les mêmes franges obtenues avec du *spath* à 45°, d'épaisseur $e = 0{,}7$; $(n'-n) = 0{,}17$, $(n'-n)\,e = 238\lambda$ et $2p = 238$. Les ellipses ont la même forme que les premières; mais elles sont plus petites et plus serrées, et le centre est noir.

On remarque avec étonnement que toutes les franges de

cette série (*fig.* 6 à 8) ne sont pas continues ; elles sont ponctuées, comme si elles étaient formées de points alternativement noirs et jaunes. Cela tient sans doute à ce qu'elles sont produites par l'intersection des courbes de la première série qui divisent le champ en espaces alternativement noirs et brillants.

2° $\alpha = 54°44'$. *Franges rectilignes.* — Dans ce cas, le coefficient de x est nul, et l'équation devient

$$\tfrac{2}{3}y^2 = \frac{n^2 D^2 \lambda}{2(n'-n)e}(K - 2p).$$

Elle représente des droites parallèles à la section principale : par exemple, pour du quartz de 2^{mm}, on a

$$y^2 = \frac{n^2 D^2}{54}(K - 54).$$

La *fig.* 6 représente les franges observées dans ce cas-là. La frange centrale est la trace de la section principale, et elle est noire parce qu'elle correspond à $K = 54$.

Mais il est rare que la taille du cristal soit absolument convenable, et l'on ne peut qu'en approcher. Par exemple, si α est un peu plus petit que $54°44'$, on aura simplement des ellipses extrêmement allongées et les franges, rectilignes au centre, se courberont vers les extrémités.

3° $\alpha > 54°44'$. *Franges hyperboliques.* — Ces franges sont des hyperboles conjuguées, mais non équilatères : par exemple, pour $\alpha = 67°30'$ et toujours $e = 2$, on a l'équation

$$2y^2 - x^2 = 3{,}6\frac{n^2 D^2}{81}(K - 68{,}5).$$

Les asymptotes font avec l'axe des x un angle dont la tangente est $\sqrt{\frac{1}{2}}$, c'est-à-dire un angle de 35°. La frange centrale est blanche, parce que $2P = 137\frac{\lambda}{2}$. Les hyperboles d'ordre inférieur correspondant à $K < 2p$ sont dans l'angle

aigu des axes; celles d'un ordre supérieur, $K > 2p$, sont dans l'angle obtus. Ces franges sont représentées (*fig.* 7).

Le cas limite $\alpha = 90$ correspond aux lames parallèles à l'axe, qui donnent les mêmes franges à l'état de combinaison qu'à l'état isolé (*fig.* 4 ou 12). La figure manque dans la série; elle devrait être à la place de la *fig.* 8, mais j'ai trouvé celle-ci plus intéressante.

Note sur les franges de Delezenne. — Avec les lames d'une faible obliquité, les franges peuvent être observées dans la lumière blanche. J'ai deux spaths taillés à 6°, de 2^{mm} d'épaisseur, pour lesquels $P = 7\lambda$. Vus isolément dans la pince à tourmalines, ils donnent les anneaux rejetés sur le côté, ayant la croix noire au milieu. En les superposant à *axes renversés* comme précédemment, les franges se présentent différemment suivant qu'on les observe à la lumière jaune ou à la lumière blanche. Dans la lumière jaune, on voit entre les anneaux de petites ellipses centrales. Dans la lumière blanche, ces ellipses disparaissent; mais on aperçoit, entre les anneaux et perpendiculairement à la ligne des centres, des franges rectilignes qui ne vont pas jusqu'à cette ligne et qui ont leur maximum d'éclat lorsque les branches des deux croix se confondent. On voit encore ces bandes avec des quartz taillés à 22°,5 et même avec des quartz de 45°; dans ces deux derniers cas, les anneaux ont tout à fait disparu. Ces franges rectilignes appartiennent à Delezenne. Soleil avait fait pour les reproduire un petit appareil qui consistait en deux quartz ou deux spaths perpendiculaires que l'on pouvait incliner l'un sur l'autre et que l'on regardait à travers une tourmaline, la lumière incidente étant polarisée, soit par le ciel bleu, soit par réflexion. Cet appareil Delezenne se trouvait autrefois dans les cabinets de Physique et figurait dans tous les Traités (1). La manière la plus simple de

(1) *Physique de Pouillet* (*fig.* 323 et 336), 3e édition (1837).

produire ces franges est de mettre sur le miroir inférieur de l'appareil Norremberg un quartz perpendiculaire et de placer par-dessus la lentille portée par la tige de l'appareil. Si le quartz est bien taillé, on aperçoit les spirales d'Airy; et si l'on incline le cristal, on voit naître les *bandes* de Delezenne. La même chose a lieu avec un spath, et l'on constate alors que les bandes apparaissent en général tout de suite, comme si le spath n'était jamais exactement perpendiculaire à l'axe.

§ 3. — *Lames superposées. Sections principales croisées.*

Dans ce cas, le rayon qui est ordinaire dans la première lame devient extraordinaire dans la seconde, et les retards se retranchent. Si on les désigne par δ et δ' dans chaque lame isolée, et par δ_1 dans le système, on aura d'abord la relation

$$\delta_1 = \delta - \delta'. \tag{10}$$

Le retard δ est donné par l'équation (5).

Le retard δ' produit par la seconde lame, dont la section principale a tourné de 90°, s'obtiendra en comptant l'angle ω avec cette seconde direction; c'est-à-dire en remplaçant dans l'équation précédente l'angle ω par son complément, ou en changeant $\cos\omega$ en $\sin\omega$, ce qui donnera

$$\left\{\begin{array}{l}(\cos^2\alpha + \frac{1}{2}\sin^2\alpha)\sin^2 r \\ \quad - \sin^2\alpha\sin^2\omega\sin^2 r - \sin 2\alpha\sin\omega\sin r = \dfrac{\delta' - \mathrm{P}}{(n'-n)e}.\end{array}\right. \tag{11}$$

En retranchant cette équation de l'équation (5), on aura l'équation cherchée

$$\begin{array}{l}\sin^2\alpha(\sin^2\omega\sin^2 r - \cos^2\omega\sin^2 r) \\ \quad + \sin^2\alpha(\sin\omega\sin r - \cos\omega\sin r) = \dfrac{\mathrm{K}\lambda}{(n'-n)e}.\end{array}$$

En remplaçant comme précédemment $\sin r$ par $\frac{\rho}{n\mathrm{D}}$ et

passant aux coordonnées rectilignes, il vient, pour l'équation finale,

$$(12)\quad \sin^2\alpha\,(y^2-x^2)+n\mathrm{D}\sin 2\alpha(y-x)=\frac{n^2\mathrm{D}^2}{(n'-n)e}\mathrm{K}\lambda.$$

Le retard pouvant être nul, les franges sont d'un ordre peu élevé et peuvent se voir dans la lumière blanche. Les *fig.* 9, 10, 11 et 12 représentent ces franges dessinées, comme toutes les autres, au microscope polarisant. Vues dans la pince à tourmalines, elles seraient plus larges : les figures supposent que la première tourmaline a son axe horizontal cv, que la seconde, la tourmaline oculaire, a son axe vertical cv' et qu'il est sur la bissectrice de l'angle formé par la partie positive des sections principales des lames croisées cx et cy (*fig.* 9).

Notre équation représente des hyperboles équilatères conjuguées ayant un centre commun. Les asymptotes sont inclinées de 45° sur les axes : elles sont donc parallèles aux axes des tourmalines. L'une de ces asymptotes correspond à $y=x$: c'est l'axe de la tourmaline oculaire cv'. Elle correspond à $\mathrm{K}=0$: c'est donc la frange centrale. Elle est noire, et, par conséquent, si l'on met la tourmaline oculaire suivant la bissectrice des parties positives des sections principales croisées, on aura une frange centrale noire dans la direction perpendiculaire à la vibration incidente; elle indiquera donc le plan de polarisation de la lumière incidente.

Le centre des hyperboles a pour coordonnées

$$x=y=-n\mathrm{D}\cot\alpha.$$

Il est donc sur l'axe de la tourmaline oculaire, au-dessous du centre du champ, à une distance égale à $-n\mathrm{D}\cot\alpha\sqrt{2}$. Il est en général en dehors du champ, et l'on ne voit alors que des queues d'hyperboles. Mais il se rapproche d'autant plus du centre que α est plus grand; ainsi :

Pour $\alpha =$	45°	54°44′	67°30′	90°
» $\cot\alpha =$ . . .	1	0,82	0,41	0

La *fig.* 9 correspond à $\alpha = 45$ et représente les franges attribuées à Savart. Dans la pince à tourmalines dont le champ est très petit, ces franges paraissent des lignes droites parallèles. Elles constituent le meilleur des *polariscopes*. Pour le former, on taille une lame de quartz inclinée de 45″ sur l'axe; on la coupe en deux et l'on superpose les deux moitiés en croisant les axes. On y ajoute une tourmaline dont on met l'axe sur la bissectrice de la partie positive des sections principales, et, plaçant le tourmaline devant l'œil, on regarde un champ lumineux quelconque, par exemple le ciel; en tournant l'appareil autour des rayons incidents, on trouve toujours les franges si la lumière est polarisée, et on les amène à avoir la frange centrale noire; cette ligne indique alors la direction du plan de polarisation de la lumière incidente. Tel est le *polariscope Savart,* instrument précieux pour l'étude de la polarisation de l'atmosphère.

Si α est plus grand que 45°, le caractère hyperbolique des franges s'accentue de plus en plus, comme on le voit dans la *fig.* 10 pour $\alpha = 54°44'$, et surtout dans la *fig.* 11 pour $\alpha = 67°30'$. Dans ce dernier cas, on voit apparaître la seconde asymptote et, par conséquent, le centre des hyperboles est sur les bords du champ du microscope polarisant. Le rayon de ce champ serait donc

$$0,41\sqrt{2}n\mathrm{D} = 0,58n\mathrm{D};$$

et la distance du bord du champ au centre des hyperboles serait égale à une fois le rayon du champ dans la *fig.* 10, et une fois et demie dans la *fig.* 9.

Quand $\alpha = 90$, l'équation devient

$$y^2 - x^2 = \frac{n^2\mathrm{D}^2}{(n'-n)e}\mathrm{K}\lambda;$$

on a alors des hyperboles centrées sur *e*, centre du champ avec croix noire, telle que les représente la *fig.* 12.

ADDITIONS.

1° *Photographie des franges dans la lumière homogène.* — Après plusieurs tentatives infructueuses, j'avais fini par m'arrêter au projet que j'ai indiqué à la page 496 de mon Mémoire; c'était de former d'abord un spectre et d'y prendre un faisceau de lumière violette pour la faire passer dans l'appareil de projection.

Ce projet a été mis à exécution avec un succès complet par les élèves de troisième année de la section de Physique de l'École Normale. Le spectre était produit par un prisme à sulfure de carbone; un prisme de flint eût été bien suffisant. Une fente d'un ou deux centimètres prenait dans le spectre la partie violette pour la faire tomber seule sur l'appareil à projection de Duboscq. Cet appareil était formé par les deux groupes de lentilles du microscope polarisant; la lumière était polarisée par un gros nicol et analysée par un autre nicol de moyenne grandeur. Les rayons tombaient ensuite sur l'appareil photographique. Cinq secondes étaient en moyenne suffisantes pour obtenir de bonnes épreuves, avec lesquelles il a été fait un tableau des *fig.* 1 à 7 de la *Pl. I.* On y a ajouté une frange des lames croisées vue dans la lumière homogène et par conséquent ponctuée comme les *fig.* 5, 6 et 7.

Les deux lames *renversées* donnent toujours des franges que j'appelle *ponctuées* ou *cannelées,* parce qu'elles sont discontinues. On dirait qu'elles sont formées par la superposition des franges des lames simples sur lesquelles s'étale un treillis résultant de leur intersection. On peut vérifier cette manière de voir en superposant convenablement les clichés des franges des lames simples. Par exemple, avec

deux clichés *renversés* des franges 1, on obtient les franges 5, de même qu'avec les clichés 2 et 3 on obtient les figures 6 et 7. On aurait un autre système de franges ponctuées en observant dans la lumière homogène les lames croisées, qui cependant dans la lumière blanche donnent des franges continues. La recherche des figures qui peuvent résulter en général de la superposition de deux groupes de figures données constitue un problème intéressant, mais je ne puis l'aborder en ce moment.

2° *Sur la pince microscope.* — Pour observer les franges dans la lumière jaune, j'ai recommandé l'usage d'une nouvelle pince à tourmalines dont le champ est très étendu : je voudrais en dire quelques mots.

On sait que le microscope polarisant est formé de deux parties : la première se compose du polariseur et du focus ; la seconde est formée par le microscope et l'analyseur. Le polariseur et l'analyseur, qui sont aux extrémités, sont des pièces d'assez gros volume ; si on les remplaçait par deux tourmalines placées entre le focus et le microscope, l'appareil deviendrait beaucoup plus petit et serait tout à fait portatif. Tel est le principe de la nouvelle pince à tourmalines.

Les tourmalines sont portées sur deux supports. Le premier est fixé dans un manche en ébonite, que l'on tient à la main et que nous supposerons vertical. Le second peut être éloigné du premier en pressant sur une glissière à ressort. C'est entre ces deux supports que l'on place les cristaux à observer.

Le premier support porte le polariseur et son focus ; il est tourné contre la lumière. Il se termine par un anneau dans lequel est enchâssée la tourmaline polariseur, qui est fixe et réglée de manière que son axe soit horizontal ou perpendiculaire au manche. En avant de la tourmaline se trouve le focus, formé par une demi-boule et une lentille plan-convexe ; c'est le focus du microscope polarisant simplifié.

Le disque, qui porte tout le système, a 35^{mm} de diamètre, ce qui est à peu près la dimension des lièges carrés sur lesquels sont montés les cristaux. Le second disque, qui termine le support mobile, a sa circonférence divisée en seize parties, et la ligne du zéro est verticale ou parallèle au manche. Ce disque est percé d'un trou rond dans lequel tourne le tube qui porte le reste de l'appareil, savoir : la tourmaline analyseur, l'objectif du microscope, composé de deux lentilles identiques à celles du focus, et enfin un oculaire positif. La monture de tout le système analyseur porte un index, et la tourmaline analyseur est fixée de manière à avoir son axe dirigé vers ce repère, de façon que l'on peut toujours lire sur le cercle divisé l'angle des deux tourmalines. Ainsi, par exemple, l'index, étant au zéro, nous indique que les deux tourmalines sont croisées. Cette connaissance de l'angle des tourmalines me paraît indispensable dans l'étude des franges, et la tourmaline analyseur devrait toujours être montée sur un cercle divisé, la tourmaline polariseur étant fixe au degré 90 de ce cercle.

L'appareil a été construit sur mes indications par M. Ducretet; mais on n'a pu procéder que par tâtonnements, le calcul d'un système aussi compliqué de lentilles me paraissant impossible. Les constructeurs d'instruments d'optique pourront l'améliorer. Mais, tel qu'il est, il suffit largement pour l'usage auquel je le destinais, et il offre déjà un progrès notable sur l'ancienne pince à tourmalines.

Celle-ci, en effet, est très limitée dans ses applications. Pour qu'elle puisse servir à observer les franges d'un cristal, il faut que ce cristal soit suffisamment épais et que ses dimensions latérales ne soient pas trop petites, tandis qu'avec la nouvelle pince je vois très bien les franges d'un cristal qui n'a que 2^{mm} de diamètre et $\frac{1}{4}$ de millimètre d'épaisseur. Le cabinet de Physique de l'École Normale possède une belle collection de cristaux uniaxes ; la plupart

ne donnent rien avec l'ancienne pince, tandis que tous donnent de belles franges avec la nouvelle.

C'est bien autre chose avec les cristaux biaxes : aux conditions de dimensions et d'épaisseur qui sont nécessaires pour les observer sans la pince, il faut ajouter un faible écart des axes. Avec la pince ordinaire, on ne peut voir les lemniscates que dans deux cristaux biaxes, le nitre et le plomb carbonaté. L'angle extérieur des axes est de 9°17′ dans le premier et de 16°44′ dans le second : les axes du plomb carbonaté apparaissant à la limite du champ, on peut donc dire que le champ est limité à 17° dans la pince ordinaire. L'arragonite avec ses axes écartés de 30°50′ ne peut plus être observée, tandis qu'avec la nouvelle pince on voit très bien les franges d'une toute petite lame de calamine, dont les axes ont un écart de 78°20′ : ainsi on peut estimer le nouveau champ à 78°. Je voudrais pouvoir aller plus loin; je voudrais atteindre 85° pour pouvoir observer les franges si remarquables des sels de Seignette : je m'en contenterais et je laisserais volontiers de côté les cristaux à axes plus écartés, en les réservant pour le microscope polarisant.

LA FERTILITÉ;

PAR M. J.-B. LAWES.

Traduit par M. W. BATTIER.

La Géologie nous enseigne que notre globe a subi de très grands changements, qui ont exigé pour s'accomplir des périodes considérables. Auprès de la durée de ces périodes, l'existence de l'homme sur la terre, quelque haut qu'on

arrive à la faire remonter, n'est qu'un événement tout à fait récent.

Quelque différence qu'il y ait dans nos idées sur l'origine des espèces et la loi de leur développement, il ne saurait y en avoir aucune sur la nécessité de la création des végétaux avant celle de l'homme et des animaux. Tous tirent leur nourriture des plantes; les carnassiers, eux-mêmes, dépendent indirectement des végétaux, la chair qui leur sert d'aliment étant formée par les animaux herbivores.

Parmi les nombreux changements que la présence de l'homme a produits sur la terre, ceux qui affectent la végétation présentent un intérêt tout spécial. Sans doute, certains actes des animaux semblent être le résultat de la raison plutôt que de l'instinct, et les approvisionnements qu'ils font pour l'hiver offrent le caractère d'un acte d'intelligence et de prévoyance. Il faut dire, cependant, qu'avant l'apparition de l'homme, la végétation naturelle, spontanée, était la seule source de nourriture pour toutes les créatures vivantes. Il était réservé à l'intelligence supérieure de l'homme de la remplacer par une végétation artificielle, choisie, plus conforme à ses besoins.

A quelle époque de l'histoire de la race humaine les céréales ont-elles commencé à faire partie de sa nourriture? On ne le saura probablement jamais; cependant nous avons la preuve que l'homme préhistorique faisait usage de ces grains; et, de nos jours, sous une forme ou une autre, les céréales constituent la plus grande partie des aliments humains.

Nous dépendons tellement des semences de ces plantes annuelles, que si, pendant une seule année, aucune des céréales n'arrivait à maturité sur la terre, la famine détruirait la plus grande partie du genre humain. D'autre part, les conditions de la vie de ces plantes sont tellement artificielles, elles exigent si impérieusement les soins et

l'attention de l'homme, que si ceux-ci leur faisaient défaut elles redeviendraient aussi rares qu'elles l'étaient quand il a découvert les propriétés qui les lui rendent si précieuses.

La végétation vivace est la végétation naturelle de la terre. Tels sont même les efforts de la nature pour en affirmer les droits, que si nous laissions un de nos champs de blé se resemer de lui-même en même temps que les mauvaises herbes annuelles, si abondantes dans le blé, par suite de la destruction de leurs ennemies naturelles, les mauvaises herbes vivaces, on verrait, en quelques années, plus ou moins, ce champ abandonné à lui-même se couvrir de nouveau d'une végétation vivace. Les plantes annuelles en disparaîtraient ou ne s'y rencontreraient qu'en très petit nombre.

Bien que l'homme puisse vivre avec une nourriture ne contenant pas d'amidon, cependant on peut dire que tout être humain, depuis le jour où il se traîne à quatre pattes jusqu'à celui où il descend dans la tombe, a besoin d'une certaine quantité d'amidon par jour. Dans tous les pays l'amidon forme la plus grande partie des aliments des classes laborieuses; il ne manque jamais non plus sur la table des riches, quoiqu'elle soit couverte de mets empruntés à toutes les régions de la terre.

Les céréales sont les principales plantes qui fournissent cet amidon, et la pomme de terre, qui, pour la même raison, est entrée dans l'alimentation journalière d'un grand nombre de nations, est la seule plante qui puisse lutter avec elles sous ce rapport.

Les énormes dépôts de charbon que nous trouvons dans les différentes parties du monde nous apprennent que notre globe a été couvert d'une végétation qui a été détruite et renouvelée bien des fois. Le seul intérêt que cette végétation ait pour l'agriculture, c'est qu'elle lui fournit du combustible et un peu d'engrais. Mais il en est tout au-

trement de la végétation qui existe ou de celle qui a existé sur la terre depuis que la dernière grande révolution géologique a eu lieu, et que les continents et les mers ont pris à peu près la configuration sous laquelle nous les voyons maintenant.

La végétation naturelle de la terre, celle des forêts, des landes ou des pâturages, est surtout vivace, et produit des substances ligneuses impropres à la nourriture, ou dans lesquelles les substances alimentaires sont tellement mêlées de substances indigestibles qu'elles ne conviennent pas à l'estomac de l'homme. Si donc celui-ci ne veut pas faire intervenir un estomac animal pour faire à sa place le travail d'élimination indispensable, son premier soin doit être de détruire cette végétation existante.

Il y a si longtemps que l'on est habitué en Angleterre à voir les champs cultivés, qu'on peut à peine s'imaginer qu'ils aient jamais existé dans un autre état. Mais aux États-Unis on met chaque année en culture plusieurs milliers d'hectares. Nous y voyons l'agriculture avancer par sauts et par bonds, pour me servir d'une expression que notre plus grand homme d'État appliquait il y a quelques années à notre commerce, de sorte que les fermiers anglais semblent menacés d'être débordés par leurs rivaux, tandis qu'en Irlande et dans l'Inde la population demande déjà tant de ressources au sol que la question de l'alimentation publique y est devenue un des grands soucis de nos hommes politiques. Il m'a donc semblé opportun de me demander ce que c'est que la fertilité, et c'est à cette question que je vais m'efforcer de répondre.

Supposons que l'on prenne des roches telles qu'on en trouve sur différents points de la surface de la terre, granit, schistes, quartz, calcaires, etc., et qu'après les avoir plus ou moins broyées on les ait mélangées en proportions différentes ; on aura, d'après la composition connue de ces diverses roches, pu produire des terrains contenant

dans des proportions fort différentes les éléments minéraux les plus importants de la nourriture des plantes. Préparons à dessein un terrain aussi riche que possible sous ce rapport, un autre aussi pauvre que possible, et deux autres intermédiaires, et laissons-les exposés à l'influence du soleil et des pluies. Admettons que cette expérience se fasse sur plusieurs hectares, et que notre sol artificiel ait quelque chose comme 1^m de profondeur, nous verrons bientôt les graines apportées par les vents et les autres actions naturelles se répandre sur ces terrains et s'y développer avec des degrés de rapidité bien différents. Si cette expérience pouvait se poursuivre pendant des milliers d'années, il se manifesterait plusieurs changements remarquables dans le caractère de la végétation. Le reste de la provision de glands accumulée par quelque souris suffirait pour donner naissance à une forêt de chênes touffue et pour détruire toute la végétation herbacée antérieure; puis un incendie accidentel ou un ouragan anéantissant la forêt, celle-ci serait remplacée par des plantes de toute autre espèce.

Le caractère et le luxe de la végétation différeraient beaucoup suivant les terrains mis en expérience, l'abondance étant plus grande sur ceux où la plante trouverait le plus de nourriture.

Comme notre sol artificiel ne contiendrait ni carbone ni composés d'azote, les premières plantes qui s'y développeraient dépendraient entièrement pour ces éléments de ce qu'elles pourraient tirer, soit directement, soit indirectement, de l'atmosphère. L'eau de pluie contient toujours de l'ammoniaque, et la plante et le sol peuvent, en outre, en emprunter à l'atmosphère une certaine quantité. Mais, même sur le terrain le plus riche en nourriture minérale, la végétation serait d'abord peu développée, parce que la décomposition de l'acide carbonique et la fixation du carbone seraient limitées par la quantité des

composés azotés que la plante pourrait tirer des sources que nous venons d'indiquer. Elle serait d'ailleurs bien plus énergique sur les points offrant les aliments minéraux les plus abondants, parce que les moindres parcelles d'azote y seraient utilisées, tandis que sur les autres points une partie des composés azotés pourraient traverser le sol et se perdre.

Tous les ans une certaine portion de la végétation meurt; des feuilles et des branches tombent, des portions de racines s'atrophient. Une part de ce qui tombe ainsi sur le sol retourne à l'atmosphère, mais une part reste, et, s'ajoutant à celle qui se décompose au-dessous de la surface, sert d'aliment aux plantes qui viendront ensuite. L'atmosphère du sol, d'abord peu différente de l'atmosphère extérieure, devient très chargée d'acide carbonique, lequel est propre à décomposer les minéraux contenus dans le sol; tandis que, d'année en année, une nouvelle quantité d'azote, recueillie par chaque génération de plantes, est mise à la disposition de la génération qui lui succède.

C'est cette matière organique carbonée qui, sous le nom général d'*humus*, était considérée par les chimistes du commencement de ce siècle comme la source principale de la fertilité du sol; Liebig ayant tourné cette idée en ridicule, le nom d'humus est presque oublié.

Humus. — Je comprends sous ce nom tous les composés organiques contenus dans le sol, qui ont subi certaines phases de décomposition après avoir appartenu à des végétaux vivants. Ces composés se distinguent des végétaux vivants en ce qu'ils contiennent un excès d'azote par rapport au carbone.

Dans le plus grand nombre des sols ordinaires, la proportion de carbone et d'azote diminue à mesure que nous nous éloignons de la surface, et par conséquent ces substances doivent provenir de la végétation qui la couvrait

autrefois. Certains terrains, que l'on appelle *terrains d'alluvion*, ont une fertilité de sous-sol qui semble due à des débris de végétaux que les eaux ont empruntés au loin. Ainsi la fertilité actuelle est due au résidu organique laissé par ces générations de plantes antérieures, mélangé avec certaines substances minérales, dont les plus importantes sont l'acide phosphorique et la potasse.

Comme la quantité de pluie qui tombe chaque année dans un pays surpasse en général de beaucoup l'évaporation, il est évident que les substances que je me propose de désigner comme la base de la fertilité d'un terrain doivent s'y trouver sous une forme relativement insoluble, sans quoi les pluies les auraient fait disparaître bientôt.

Pour la potasse et le phosphate de chaux, nous pouvons admettre que les excrétions de la plante les dissolvent lorsque les racines sont directement en contact avec ces éléments. L'humus peut être absorbé de la même façon, et plus facilement par certaines plantes que par d'autres; toutefois, c'est seulement lorsque l'azote de l'humus a pris la forme d'acide nitrique qu'il produit tout son effet sur la végétation.

Il y a quelque temps, Schlœsing a prouvé que la formation de l'acide nitrique est due à l'action d'un organisme très petit, fort abondant dans nos terrains. Dans des conditions favorables de température et d'humidité, l'acide nitrique se produit très rapidement.

On a prouvé que la torule, qui transforme le sucre en alcool et acide carbonique, exige pour son développement une nourriture minérale, tout comme les plantes ordinaires. Nous savons que la plante nitrifiante ne peut accomplir son œuvre que si on lui fournit des substances alcalines pour neutraliser l'acide azotique qui se forme. Si, comme il est possible, elle exige à la fois des alcalis et des phosphates, nous pouvons comprendre comment il se

fait que l'eau qui traverse des terrains tourbeux ne contienne pas d'acide nitrique.

Néanmoins, dans quelque condition que l'acide azotique se soit formé, on ne peut douter que son efficacité pour le développement des végétaux ne soit très grande; un fermier consent même souvent à donner la valeur de 36^{lit} de blé pour 2^{kg} ou 3^{kg} d'azote sous cette forme. Tout le monde a remarqué combien il est difficile d'empêcher les mauvaises herbes de se développer; nos routes mêmes et les allées sablées de nos jardins se couvrent bientôt de cette végétation si l'on n'y prend garde. Sur le quai d'une station de chemin de fer que je fréquente, il y a dans le bitume un fort grand nombre de tous petits trous produits par le passage de petites bulles d'air lorsque le bitume était encore liquide; dans chacun de ces trous imperceptibles s'est logée une petite plante.

Quand on a découvert pour la première fois l'existence de la pression atmosphérique, mais avant d'en connaître la cause, on disait que la nature avait horreur du vide. Il y a quelques années, il aurait été impossible d'expliquer d'une manière plus rationnelle les efforts persistants de la nature pour couvrir la terre de végétation; mais la science moderne est venue jeter sur ce sujet des lumières nouvelles. Boussingault a mis, sous une cloche fermée, de la terre de jardin, riche en azote organique, mais contenant très peu d'acide azotique; il l'a humectée, exposée à une température convenable, et retournée assez fréquemment; au bout de quelques mois ce terrain artificiel avait perdu la moitié de son carbone, et il s'y était développé une quantité d'acide azotique qui, pour une surface de 1 hectare, aurait représenté plusieurs centaines de kilogrammes. Par un hiver ordinaire, les pluies auraient emporté la plus grande partie de cet acide azotique. Ceci nous apprend que la végétation empêche l'acide azotique de s'échapper, et l'emmagasine comme substance

alimentaire; lorsque les produits de la végétation se décomposent, il se fixe dans les composés insolubles de l'humus.

Ainsi, indépendamment de l'exportation des substances alimentaires, but principal de la culture, celle-ci, en remuant constamment le sol, fait entrer en activité une partie plus considérable des éléments jusque-là inactifs. La culture des plantes annuelles, laissant le sol longtemps sans végétation, est l'occasion de pertes considérables causées par l'action des eaux.

Mais si la fertilité résulte des accumulations provenant de générations de plantes antérieures, qu'est-ce que l'épuisement?

Épuisement. — J'entends par là toutes les opérations agricoles ayant pour résultat de diminuer le capital de fertilité que le sol contenait avant d'être mis en culture. C'est vers ce but que tend l'agriculteur; et si l'épuisement complet du sol ne se produit pas plus tôt, cela ne vient pas de sa modération, mais de la résistance que le sol lui même oppose à l'enlèvement trop rapide de ses trésors.

A Rothamsted, on a soumis à des expériences faites avec soin des portions de sept champs différents, pendant des périodes étendues à quarante années dans un cas, et dans tous à plus de vingt. Outre les nombreuses expériences faites sur d'autres points de cette ferme, elle comprend environ 20 hectares consacrés à la culture continue des récoltes ordinaires, soit exclusivement, soit par assolement.

Dans toutes les expériences faites à Rothamsted, certaines portions de chaque champ n'ont reçu absolument aucun engrais, tandis que sur d'autres portions nous avons employé d'une manière continue sur les mêmes terrains les engrais en usage, ce qui nous donne un aperçu de ce qui se passe dans le sol. Bien qu'elles ne soient pas tout à fait

aussi intéressantes que d'autres pour les fermiers praticiens, les expériences dans lesquelles on obtient constamment des récoltes sans donner aucun engrais doivent être étudiées avec grand soin. Dès que l'on admet le droit du fermier sur une terre qui ne serait pas épuisée, le moment semble venu de chercher à distinguer entre la fertilité naturelle inhérente au terrain que le propriétaire loue au tenancier, et la fertilité additionnelle que le tenancier peut lui apporter et qu'il ne peut pas lui enlever entièrement.

Bien des gens pensent que la fertilité primitive des terrains qui ont été cultivés pendant des siècles est épuisée depuis longtemps, et que les récoltes qu'ils donnent de nos jours sont dues à l'engrais dont se sert le cultivateur actuel. Avant d'aborder cette question, dont j'aurai à m'occuper plus loin, je veux essayer de donner une idée des changements qui se sont produits entre l'époque où les terrains de Rothamsted ont été mis en culture et le commencement de nos expériences, et aussi entre cette époque et le moment présent.

J'ai déjà dit que primitivement tous les terrains étaient couverts d'une végétation presque exclusivement vivace. Dans les temps les plus reculés dont le souvenir nous ait été conservé, le système d'agriculture primitif paraît avoir consisté à défoncer le terrain des bois, des plaines ou des pâturages, et à y produire plusieurs récoltes de blé successives, jusqu'à ce que le rendement ne fût plus équivalent aux frais d'ensemencement et de culture; on laissait ensuite reposer la terre pendant un temps considérable, puis on répétait le même procédé. Avec ce système l'épuisement du sol ne devait pas être très rapide.

A quelle époque mon terrain a-t-il commencé à être mis en culture? c'est ce qu'il est impossible de dire; mais à Rothamsted j'ai des documents prouvant que du blé et d'autres céréales ont été cultivés il y a deux cent cin-

quante ans dans les champs consacrés aujourd'hui à nos expériences; toutefois, nous n'avons pas de données sur le nombre de récoltes sucessives produites par un même champ.

Pour une époque beaucoup plus récente que celle dont je parle, Macaulay nous dit que le chiffre total de la récolte de céréales de la Grande-Bretagne ne dépassait pas 14500000 hectolitres par an.

Quelle qu'ait été la date de la mise en culture de mes champs, il est probable qu'ils étaient auparavant à l'état de pâturages parsemés d'arbres. Sur le côté sud-est d'un champ planté en blé depuis 1844, on a laissé un pâturage d'un peu plus de 40 ares, et sur toute la longueur du bord sud-ouest du même champ règne aussi une bande d'herbe d'une largeur plus qu'ordinaire, à laquelle sans doute le champ doit son nom de Broadbalk (*broad*, large, et *balk*, bande). Attenant au champ de blé est un enclos de quelques hectares de pâturage; à en juger par le caractère des arbres, il est probablement dans cet état depuis des siècles, et n'a même peut-être jamais été mis en culture.

Le sol du pâturage de Broadbalk et celui de l'enclos contigu ont été analysés avec soin, et ne semblent pas différer entre eux d'une manière notable. Après l'enlèvement des matières végétales, racines, etc., pesant plusieurs tonnes par 40 ares, la première couche de $0^{m},23$ d'épaisseur de ce terrain passé au tamis fin donne 6400^{kg} d'azote par hectare, et la couche suivante, de même épaisseur, en donne à peu près 2800 de plus. Dans ces expériences nous ne sommes pas allé au delà de ces deux couches, mais dans un autre pâturage du même genre, situé à peu de distance, nous avons poussé l'analyse jusqu'à une profondeur de $1^{m},35$. De $0^{m},44$ à $1^{m},35$ l'azote diminue peu à peu, mais la quantité comprise entre ces deux niveaux donnerait encore environ 5600^{kg} par hectare, ou environ $0^{kg},6$ par mètre cube de terre. Si nous considérons $0^{m},23$ comme repré-

sentant l'épaisseur du terrain de surface, nous avons 6400^{kg} d'azote dans cette surface et 8000 au-dessous, ce qui donne en tout près de 14 600^{kg} par hectare à la portée des racines de certaines de nos récoltes. Cet azote, accompagné de certains minéraux, forme le fonds de fertilité que les premiers cultivateurs ont eu à leur disposition.

Il y avait quelques années que les expériences de Rothamsted étaient en train, lorsque nous avons essayé d'analyser les divers terrains; ce n'est donc pas l'analyse directe qui nous a donné la composition de mon terrain arable tel qu'il était au début; mais les analyses des différents champs, faites depuis lors, sont si nombreuses, qu'il n'est pas difficile de déterminer, dans des limites raisonnables, la composition primitive du terrain de surface. Je suis porté à évaluer la quantité d'azote contenue en 1840 dans les 23 premiers centimètres du sol de Broadbalk à environ 3360^{kg} par hectare; les 23 suivants représentent de 2350 à 2460^{kg}, ce qui donnerait un total de 5800^{kg} par hectare, de sorte que la différence entre le terrain labourable et le pâturage est d'environ 3400^{kg} d'azote par hectare, quantité considérable.

Remarquons qu'il n'y a rien de nouveau dans le fait que les pâturages contiennent un fonds de fertilité bien supérieur à celui des terres labourables. M. Caird, par exemple, en discutant le cas possible dans lequel les pays étrangers viendraient à cesser de nous fournir du blé, parle du fonds de fertilité que nous pourrions tirer de nos pâturages. Nous en avons une autre confirmation dans le proverbe qui dit que la transformation des pâturages en terres labourées enrichit le fermier ; et si, comme cela est certainement vrai, l'accumulation dans le sol de l'azote perdu est nécessaire à l'existence d'un pâturage, nous pouvons facilement comprendre que le procédé inverse, qui transforme une terre labourable en pâturage, soit considéré comme ruineux. Mais, pour le moment,

mon but est de chercher à donner une forme définie au mot *fertilité;* il est vrai que je n'ai fait entrer dans mon calcul qu'un seul de ses éléments, mais on verra plus loin quelle est l'importance de cet élément.

Il y a tout lieu de croire que l'azote situé dans le sol à plus de 0^{m}, 23 de profondeur est accessible à la végétation; mais cependant le nombre des racines pénètrant au delà est tellement petit en comparaison du nombre de celles qui restent près de la surface, que la diminution à intervenir dans la quantité de l'azote du sous-sol doit être relativement faible et difficile à évaluer d'après de simples analyses, à moins qu'on ne les fasse périodiquement, à de très longs intervalles ; nous devons donc léguer à une génération postérieure le soin de mesurer les changements qui peuvent se produire à cet égard.

Depuis 1839, le champ de Broadbalk a fourni une récolte d'orge, une de pois, une d'avoine et trente-huit de blé. En 1846, 1856, 1865, 1868 et 1869, on a analysé le sol de différentes parties de ce champ, et c'est sur les données ainsi obtenues que j'ai basé mes calculs.

Dans une des conférences scientifiques faites à South Kensington en 1876, M. Gilbert a résumé les quantités d'azote prises au sol par les récoltes de blé et de paille, sans l'emploi d'engrais : pendant les huit années de 1844 à 1851, 28^{kg} par hectare et par an; pendant les douze années de 1864 à 1875, 18^{kg} par hectare et par an.

Dans un Mémoire récent sur la production, la consommation, l'importation et le prix du blé en Grande-Bretagne, nous avons évalué la diminution annuelle du rendement de la récolte de blé, obtenue sans engrais, à une quantité qui peut varier par hectare et par an de 12^{lit} à 9^{lit}; soit, en quarante ans, 360^{lit} à 470^{lit} pour la diminution de récolte due à l'épuisement de la terre.

Quant à l'azote du sol, chaque analyse indique que la proportion de cet élément diminue de plus en plus. La

difficulté est de déterminer la valeur de cette diminution ; mais je suis porté à l'estimer comme représentant de 1100 à 1300^{kg} par hectare pendant les quarante années considérées, ce qui ferait beaucoup plus que la quantité d'azote enlevée par les récoltes de blé.

D'après ce que j'ai déjà dit au sujet de la production de l'acide nitrique et de la facilité avec laquelle les pluies l'enlèvent à un sol qui n'est pas couvert de végétaux, on pourrait croire que, lorsqu'on cultive toujours sur le même terrain une plante telle que le blé, qui, dès le commencement de l'été, cesse d'emprunter sa nourriture au sol, l'action des pluies a dû faire subir à celui-ci des pertes considérables pendant les premières années de notre expérience. Malheureusement, on n'a pas recueilli à cette époque les eaux de drainage de ce champ. Aujourd'hui, l'analyse de l'eau de drainage du terrain sans engrais semble indiquer que la perte d'azote causée par les eaux ne dépasse pas celle qui doit naturellement avoir lieu.

En résumé, dans l'hypothèse que le terrain a commencé par être un pâturage, les faits indiquent une perte considérable de l'azote qui s'y était accumulé; est survenue ensuite une nouvelle perte considérable pendant la période où on lui a fait produire du blé sans lui donner d'engrais. Les récoltes diminuent; la quantité d'azote que les récoltes enlèvent chaque année diminue aussi ; enfin plusieurs analyses du terrain lui-même indiquent une réduction importante de l'azote contenu dans la première couche de 0^{m},23, avec une réduction assez faible dans la seconde couche de même épaisseur.

CHAMP DE BLÉ PERMANENT.

Le champ d'expérience consacré au blé a reçu au début, pendant quelques années, des engrais minéraux et des sels d'ammoniaque, de telle sorte que la quantité d'azote contenue

dans ces engrais était bien plus grande que celle emportée par la paille et le blé des récoltes. Il en est résulté qu'en 1852, lorsqu'on n'a plus employé que des engrais minéraux, le sol était en meilleur état, au point de vue de l'épuisement de son azote, que celui qui avait donné douze récoltes depuis l'emploi des engrais.

De 1852 jusqu'à ce jour, on a mis, chaque année, dans ce champ, de la potasse, de la soude, de la magnésie et de l'hyperphosphate de chaux. La quantité de potasse et d'acide phosphorique, ajoutée ainsi chaque année au sol, a été plus que double de celle que les plus fortes récoltes de blé pouvaient lui enlever ; et, comme les eaux emportent très peu de ces substances, il doit s'en être fait une accumulation très considérable pendant les vingt-huit années de leur emploi. Si nous partageons celles-ci en quatre périodes égales, nous constatons que le terrain auquel nous avons fourni des engrais minéraux a donné, pendant les sept premières années, un excédent de 270^{lit} de blé par hectare et par année sur la récolte fournie par le terrain qui n'avait reçu aucun engrais. Pendant la seconde période de sept ans, l'excédent a été de 180^{lit} par an; pendant la troisième de 135^{lit}; et pendant la dernière période il n'a plus été que de 90^{lit} sur la récolte du champ sans engrais. La moyenne du produit pour la période totale, en calculant que le poids de l'hectolitre est de 70^{kg}, a été pour le champ sans engrais de 1125^{lit} et avec les engrais minéraux de 1300^{lit} par hectare. Il se peut que quelque résidu de l'azote, introduit dans ce champ avant 1851 ait été utilisé par la récolte à laquelle on n'a fourni que des engrais minéraux ; mais, même avec cet avantage, la quantité d'azote enlevée par le produit du champ qui n'a reçu que des engrais minéraux n'a été en moyenne, pendant vingt-cinq ans, que de $25^{kg}5$ par hectare et par an, contre 21^{kg} enlevés par la récolte obtenue sans engrais pendant la même période.

Ainsi, avec des engrais minéraux en abondance, le sol et l'atmosphère combinés n'ont pas pu fournir à la récolte $3^{kg},36$ d'azote de plus ou ajouter au produit plus de 180^{lit} de blé par hectare chaque année.

Les analyses du sol, sur le terrain qui n'a reçu que des engrais minéraux, ont été moins fréquentes que sur le terrain sans engrais, mais, autant que nous en pouvons juger, la diminution de l'azote est à peu près la même dans les deux cas.

Le but que je me propose est de reconnaître la part due à la fertilité naturelle; j'ai démontré d'ailleurs qu'il suffisait d'ajouter un composé d'azote soluble aux engrais minéraux employés dans l'expérience, pour porter la récolte de blé à son maximum.

Si j'ai insisté sur les preuves relatives aux sources de la fertilité et au caractère de l'épuisement reconnus dans le champ de blé mis en expérience, c'est à cause de l'importance que les récoltes de blé ont pour l'Angleterre, et parce que les preuves fournies par ce champ sur l'épuisement général du sol et sur le caractère de cet épuisement paraissent bien nettes et bien distinctes. Je passerai plus rapidement sur les résultats fournis par les autres champs, indiquant ce qu'ils nous apprennent relativement à la fertilité du sol et à son épuisement seulement.

CHAMP D'ORGE PERMANENT.

C'est en 1847 que le champ consacré à l'orge a reçu une dernière couche de fumier d'étable; depuis cette date, il a donné une récolte de blé, une de trèfle et trente et une d'orge. On n'a fait qu'une seule série d'analyse du sol, de sorte qu'en ce moment nous ne savons quels changements sont en train de s'y produire.

Entre le blé et l'orge il y a plusieurs différences bien marquées; le premier se sème en hiver, le second au

printemps ; le premier demande pour sa semence un terrain ferme et compact, le second un terrain léger et poreux; en outre, les mêmes conditions de climat n'agissent pas toujours de même sur les deux récoltes, comme l'a prouvé l'année 1880, qui a donné une très médiocre récolte de blé et une récolte d'orge fort abondante. Mais, ces différences étant constatées, on peut dire que le caractère de l'épuisement du champ d'orge ressemble beaucoup à celui du champ de blé.

En comparant entre elles les récoltes d'orge obtenues sans engrais pendant les deux premières périodes de l'expérience, nous voyons que la diminution pendant la deuxième, qui est de 630^{lit} de grain et de 500^{kg} de paille, représente le tiers de la récolte totale.

Dans le champ d'orge, qui reçoit exactement la même quantité d'engrais minéraux que le champ de blé correspondant, il y a aussi eu une diminution de récolte d'un tiers, c'est-à-dire de 900^{lit} d'orge et de 620^{kg} de paille par hectare.

Ainsi, tandis que le terrain sans engrais et celui qui a reçu des engrais minéraux ont subi une diminution proportionnelle, l'emploi des engrais minéraux a permis à l'orge de produire chaque année, pendant toute la durée de la période, 630^{lit} de grain par hectare de plus que le champ qui n'a pas reçu d'engrais, ce qui est beaucoup plus que la différence entre les champs de blé correspondants.

CHAMP DE RAVES PERMANENTES.

Les expériences sur les raves ont commencé en 1843, et depuis lors on a produit chaque année des navets blancs, des navets de Suède, des betteraves à sucre ou des *disettes*, sauf trois années où l'on a fait trois récoltes d'orge consécutives, sans engrais.

La différence d'espèce des raves que l'on a cultivées, et

surtout le fait bien démontré que le sol et le climat de Rothamsted sont plus favorables à la betterave ou à la disette qu'aux navets, ne permettent pas de démontrer le caractère de l'épuisement du sol de la même façon que pour le blé et l'orge. Si nous prenions les produits donnés pendant les dix dernières années par la betterave ou la disette récoltées dans le terrain sans engrais, ou même dans celui qui a reçu des engrais minéraux en abondance, et que nous le comparions à la récolte de navets obtenue dans les mêmes conditions pendant dix années quelconques, nous trouverions une augmentation de produit au lieu d'une diminution, et les conclusions que nous en tirerions pour l'état de fertilité du sol seraient erronées.

Pour arriver à une plus juste appréciation de la fertilité du sol, il faut considérer que, pendant les dix dernières années, le produit le plus élevé donné par la quantité très abondante d'engrais minéraux reçue chaque année n'a été que d'un peu plus de 20 tonnes par hectare.

L'année 1880 a été excessivement favorable aux raves; tous les fermiers ont reconnu que la récolte était d'une abondance extrême, et cependant le produit fourni par les engrais minéraux a été de moins de 15 tonnes de disettes par hectare. On n'a pas encore analysé ces raves, mais l'azote qu'elles contiennent donnera environ 19^{kg} par hectare. C'est presque identiquement la quantité d'azote qui, d'après M. Gilbert, a été pendant dix ans, de 1864 à 1875, enlevée au sol par la récolte de blé ayant reçu la même proportion d'engrais minéraux. En ajoutant à ces engrais une bonne quantité d'azote, la récolte de l'an dernier a pu, dans un cas, dépasser 75 tonnes par hectare.

Nous avons fait un très grand nombre d'analyses des terres des différents champs, et nous en avons conclu que le champ à engrais minéraux qui avait donné les raves est plus pauvre en azote que le champ à engrais semblables qui avaient donné du blé ou de l'orge. On prétend que les

larges feuilles de la rave tirent de l'atmosphère de grandes quantités d'azote. Quand on leur fournit et au delà toutes les substances minérales nécessaires, 17^{kg} d'azote par hectare est tout ce que nos raves peuvent tirer du sol et de l'atmosphère réunis. En présence de ces faits, nous pouvons admettre que les grandes récoltes de raves que l'on obtient dans différentes parties de la Grande-Bretagne à l'aide du superphosphate de chaux sont dues à l'azote qui se trouve dans le sol.

CHAMP DE FÈVES ET DE TRÈFLE ROUGE.

Pour mesurer les effets d'épuisement produits par telle ou telle plante, ainsi que le caractère spécial de l'épuisement, il n'est pas seulement essentiel de cultiver cette plante d'une manière continue, à la fois sans engrais et avec des engrais différents employés d'une manière constante sur le même terrain; il faut aussi que quelques-uns des engrais employés servent à produire des récoltes agricoles complètes. Ces conditions n'ont pas été remplies pour les deux plantes dont je vais m'occuper, c'est-à-dire pour les fèves et le trèfle rouge.

Depuis 1848, nous consacrons un champ à la culture des fèves, mais avec un succès assez médiocre. Au bout de quelques années, le produit obtenu sans engrais s'est trouvé réduit à presque rien, et aucune combinaison d'engrais artificiels n'a pu nous donner des récoltes agricoles.

Cet insuccès est dû en partie au caractère de la plante : les fèves plongent dans le sous-sol de fortes racines charnues, tandis qu'une grande partie des engrais destinés à nourrir les plantes est déposée à la surface, et n'arrive que très lentement au sous-sol, si même il y arrive. Par conséquent la valeur des fèves pour l'assolement dépend beaucoup de la fertilité naturelle du sous-sol. On cultive plus ou moins les fèves dans toutes les parties de la

Grande-Bretagne, mais dans la plupart des comtés la superficie destinée à cette plante est si minime par rapport à celle qu'occupent les autres, qu'évidemment on ne trouve aucun profit à en cultiver davantage, et que le peu qu'on en cultive présente plus ou moins le caractère d'un essai.

Dans quelques localités qui offrent de grandes étendues de terrain d'alluvion ou d'argiles riches, on cultive les fèves avec succès; mais il n'y a qu'un ou deux comtés d'Ecosse où l'on en produise une certaine quantité, et ce sont des comtés où le terrain d'alluvion couvre une surface considérable. Quoique le sol de notre champ de fèves ait été analysé, l'insuccès des récoltes ne nous a pas permis de constater s'il est ou non en train de s'épuiser.

Nos tentatives pour cultiver d'une manière continue le trèfle rouge dans nos champs ont été encore plus infructueuses qu'avec les fèves. Néanmoins, en nous servant d'une terre de jardin sans engrais mais fort riche, nous avons cultivé cette plante pendant vingt-cinq ans. L'analyse montre que la provision d'azote contenue dans le sol a beaucoup diminué. La quantité de cet élément, ainsi que celle des minéraux, emportée par les récoltes pendant ce long espace de temps, l'explique. Le résultat de cette expérience semble prouver que l'inaptitude de nos terres arables ordinaires à donner des récoltes de trèfle rouge est due au manque d'aliments suffisants dans le sol, et aussi à leur mauvaise répartition.

ASSOLEMENT SANS ENGRAIS.

On ne devait pas s'attendre à ce que les céréales pussent mieux réussir, et trouver plus d'aliments dans le sol sans engrais que ne le font les raves, le trèfle ou les fèves, dont la culture est réparatrice. C'est là cependant ce qu'a dé-

montré l'assolement sans engrais sur lequel nous expérimentons depuis 1848.

Lorsque nous avons commencé ces expériences, le champ consacré à l'assolement était en bien meilleur état que le champ d'orge ou celui de blé; et cependant un assolement de quatre plantes, navets et trèfle ou fèves alternant avec le blé et l'orge, semble prouver que le champ aurait donné plus de grain par la culture continue des céréales qu'il ne l'a fait avec l'alternance des plantes réparatrices. Après la première récolte, pour laquelle le champ était en bon état, les navets ont cessé de donner une vraie récolte, et, malgré la saison de 1880, si favorable aux raves, celles-ci n'ont pu se développer. La moyenne de six récoltes de fèves ne s'est élevée qu'à 1170^{lit} par hectare, et une récolte de trèfle rouge, faite à vingt-cinq ans d'intervalle, a été très faible. Mais pendant tout cet espace de temps l'orge a donné une moyenne de 3000^{lit}, et le blé une moyenne de 2400^{lit} par hectare, et il est bien certain que, si le blé avait été cultivé sans interruption pendant les vingt-cinq années en question, il aurait donné chaque année plus de 1300^{lit}, ou que, si l'orge avait été cultivé d'une manière continue, il aurait produit plus de 1530^{lit} par an. Cette propriété, que possèdent les céréales, de tirer des aliments d'un sol où d'autres plantes ne peuvent le faire, sera d'une considération importante quand nous examinerons l'épuisement du sol des pays qui rivalisent avec nous pour la production du blé.

L'emploi d'un superphosphate de chaux tous les quatre ans a considérablement accru la récolte de raves, et, quand celles-ci ont été enlevées, la récolte d'orge suivante a été bien inférieure à celle que donne le terrain qui ne reçoit jamais d'engrais, et d'où une récolte de raves bien plus faible avait été enlevée pendant toute la durée de cette expérience.

La quantité d'azote enlevée par les récoltes pour lesquelles on a employé le superphosphate est plus grande que celle enlevée au champ sans engrais. Dans les deux cas les récoltes diminuent. Les analyses des terrains consacrés aux deux expériences indiquent aussi une diminution de l'azote; mais nous n'avons jusqu'ici aucune preuve bien nette indiquant dans laquelle de ces expériences la récolte ou l'azote du sol diminue le plus rapidement. On aurait pu supposer qu'une période de trente-deux ans serait suffisante pour décider une question de ce genre, mais il n'en est pas ainsi. Ces trente-deux ans ne contiennent que huit périodes d'assolement, de sorte que chaque plante n'a été récoltée que huit fois. Par suite de la grande irrégularité de notre climat, ces huit récoltes ne suffisent pas pour mesurer avec exactitude le taux de la diminution, d'autant plus que les dernières années ont été exceptionnellement défavorables à la culture du blé.

J'ai déjà dit que mon pâturage permanent contient une proportion d'azote bien plus considérable que la terre labourable. Cet excédent est probablement de plus de 2250^{kg} par hectare dans la première couche de 0^{m},23 d'épaisseur, sans compter la grande quantité de cette substance accumulée dans le gazon et les racines. Dans ces conditions nous pouvions nous attendre à ce que les engrais minéraux donneraient des résultats plus favorables avec le pâturage qu'avec la terre de labour, et c'est-ce qui est arrivé, car, pendant les vingt-cinq années de nos expériences, le produit en foin donné par les alcalis et le phosphate employés en abondance a été non seulement bien plus grand que le produit similaire du pâturage sans engrais, mais encore rien n'indique jusqu'ici une diminution appréciable. L'herbe a une teinte pâle et ne présente pas la luxuriance et la vigueur des herbages auxquels on a fourni de l'azote ainsi que des minéraux; mais la production d'environ

115 tonnes de foin, contenant plus de 112^{kg} d'azote, sans que l'on ait fourni au sol la moindre parcelle de cette substance, est un fait d'un grand intérêt.

Ce n'est qu'au bout de vingt années d'expérience qu'on a fait des analyses générales de ces terrains; par conséquent, nous ne savons pas quelle en était la composition au début. Mais quelques champs choisis ont été analysés en 1870, et en 1875 plusieurs échantillons ont été pris à 1^{m},37 dans chaque champ d'expérience.

La quantité d'azote contenue dans la première couche de 0^{m},23 du terrain qui a reçu des engrais minéraux est bien moindre que celle du terrain qui n'a reçu aucun engrais. Mais, tandis que le foin enlevé chaque année du terrain sans engrais n'a guère dépassé deux tonnes par hectare, le foin fourni par les champs à engrais minéraux a été d'un peu moins de 4^{tonnes},32 par hectare.

Établir une comparaison exacte entre la perte d'azote subie par le sol du terrain à engrais minéraux et par celui sans engrais, et la quantité d'azote enlevée par les deux récoltes de foin, ne ferait que nous égarer, parce que ce serait admettre la possibilité d'une exactitude minutieuse dans la mesure du résultat, ce qui, dans les conditions données, serait évidemment impossible.

Nous avons rapidement exposé les résultats généraux que nous ont fournis les expériences de Rothamsted au sujet de la fertilité et de l'épuisement des terrains. Ceux qui se sont donné la peine de lire attentivement les pages qui précèdent ont dû remarquer à quel point nos récoltes dépendent de la quantité d'azote emmagasinée dans les champs; et comme, dans les autres localités, les récoltes et le sol sont plus ou moins exposés aux mêmes influences de climat que ceux de Rothamsted, il est permis d'en conclure que ces récoltes dépendent aussi pour leur développement des sources de fertilité emmagasinées dans le sol.

Je ne veux pas me prononcer ici sur les diverses manières dont la plante ou le sol peut tirer de l'azote de l'atmosphère ; malgré cela, en donnant à chacune d'elles toute sa valeur, il est incontestable que quelques-unes de nos récoltes ont beaucoup diminué faute d'azote, même lorsqu'il en restait encore une quantité très considérable dans le sol.

Il semble donc que, tandis que nos récoltes peuvent tirer de l'atmosphère tout le carbone dont elles ont besoin, pour l'azote elles dépendent, bien plus qu'on ne l'a généralement supposé jusqu'ici, de la quantité qui s'est accumulée dans le sol, ou de celle qu'on leur fournit par les engrais.

Je ne sache pas qu'on se soit préoccupé ailleurs qu'à Rothamsted de se procurer des échantillons représentant convenablement le sol pour les soumettre à l'analyse. La méthode généralement suivie a été de prendre *à peu près* une pelletée de terrain, et cette mesure a été considérée comme assez exacte. A nos yeux, le choix de l'échantillon est une opération aussi importante et exigeant tout autant de soin et d'habileté que l'analyse elle-même.

Bien que nous prenions ordinairement nos échantillons par couches successives de $0^m,23$ d'épaisseur, cependant nous les avons quelquefois pris par couches de $0^m,076$, et nous avons constaté que d'une de ces couches à l'autre il existait des différences considérables au point de vue de la quantité d'azote.

Il est naturel de se demander alors si, en comparaison d'autres terrains, celui de Rothamsted est riche ou pauvre en azote. Il est impossible de passer ce point sous silence, mais, en même temps, pour les raisons que j'ai données plus haut, il faut laisser une grande marge aux erreurs qui peuvent être causées par l'ignorance de la profondeur à laquelle ont pu être pris plusieurs des échantillons que je vais comparer entre eux.

M. Schmidt, professeur à l'Université de Dorpat, a fait

toute une série d'analyses des célèbres terres noires de la Russie, qui sont, dit-on, les plus fertiles qu'il y ait au monde. Ces terrains ont aussi été analysés par M. Vœlcker, pour M. Butler Johnstone, qui avait une propriété dans la partie de la Russie où ils se trouvent. Les deux séries d'analyses sont en général d'accord; mais j'ai adopté celles de M. Schmidt, parce qu'il indique la profondeur à laquelle il a pris ses échantillons, et qu'il a pénétré plus profondément dans le sous-sol.

Dans ces analyses on n'a pas cherché à évaluer la quantité moyenne d'azote par acre; je me suis donc trouvé dans l'alternative, soit de donner la proportion pour cent d'azote du sol, ce qui ne dit rien au lecteur peu habitué aux sciences, soit d'adopter une certaine valeur pour base du poids du sol lui-même.

Ce serait une grande erreur de supposer que ces terres noires de Russie aient en aucune façon le caractère des terrains tourbeux de la Grande-Bretagne, qui contiennent fort peu de substances minérales. En Russie, la surface du terrain noir, qui est le plus riche en substances végétales, contient aussi 84 pour 100 de substances minérales; ordinairement le sol de la surface contient 90 pour 100, et le sous-sol de 90 à 97 pour 100 de minéraux.

J'estime que le sol le plus riche de la série pouvait contenir, dans une couche de $0^{m},91$ d'épaisseur à partir de la surface, de 44008 à 49228^{kg} d'azote par hectare.

Dans la même épaisseur, le terrain des pâturages de Rothamsted en contient de 11200 à 12320^{kg}; la terre labourable contient de 8960 à 10080^{kg} d'azote par acre.

Entre la profondeur de $0^{m},56$ et celle de $0^{m},81$, le terrain russe contient plus d'azote qu'il n'y en a dans la couche de pâturage de Rothamsted: c'est de six à sept fois autant d'azote qu'en contient le terrain de Rothamsted, à la même profondeur.

Un autre terrain russe, dont les échantillons ont été pris

à $0^m,23$ de la surface, donne 11 984^{kg} d'azote par acre, et les $0^m,25$ suivants en donnent plus de 4480^{kg}; mais, au delà de cette profondeur, la quantité d'azote n'est pas plus grande que celle qui correspond à la même profondeur dans le terrain de Rothamsted.

Dans une analyse on a trouvé de la craie blanche à $4^m,26$ au-dessous de la surface; dans une autre, faite sur une terre labourable, la quantité d'azote de la couche de surface n'est pas plus grande que celle que nous avons trouvée dans les terrains labourables de Rothamsted. Rien n'indique si ce fait provient de l'épuisement par la culture, ou de ce que ce terrain est naturellement moins fertile. Je dois dire que tous les terrains russes analysés par M. Vœlcker sont excessivement riches en azote.

Dans le *Journal de la Société royale d'agriculture* pour 1868, M. Vœlcker donne plusieurs analyses de terrains faites sur les champs labourés d'une ferme du voisinage de Leighton Buzzard. La moyenne des analyses de deux échantillons différents du sol a donné 9439^{kg} d'azote par acre pour la première couche de $0^m,46$ d'épaisseur; cela ferait environ 3360^{kg} par acre de plus que dans les champs labourés de Rothamsted, pour une couche de même profondeur. Les agriculteurs qui connaissent les deux localités admettront sans peine que les terrains près de Leighton Buzzard sont plus fertiles que ceux du pays que j'habite.

En 1858, M. Vœlcker a analysé des échantillons de quatre terres de prairie de l'État de l'Illinois, rapportés par M. Caird, qui m'a dit qu'ils représentent bien la nature du sol jusqu'à $0^m,30$ de profondeur. Cette couche doit contenir de 7840 à 11200^{kg} d'azote par hectare.

Personne n'a consacré autant d'années que M. Boussingault à l'analyse des terrains, et je terminerai cette Partie de mon travail par quelques-unes des analyses qu'il a faites.

Sa ferme est située à Bechelbronn, en Alsace, et il donne l'analyse du terrain d'un champ de blé dont la nature est presque la même que celle du terrain de ma ferme. Chose assez remarquable aussi, le même assolement quinquennal a été adopté en Alsace et dans le comté d'Hertford, avec cette différence qu'en Alsace les trois récoltes de céréales se composent de deux de blé et d'une d'avoine, tandis que dans le comté d'Hertford l'orge remplace la seconde récolte de blé.

Voici les quantités d'azote par hectare que M. Boussingault a trouvées dans diverses terres recueillies par lui dans différentes parties du monde, en faisant le calcul pour une couche superficielle de $0^{m},43$ d'épaisseur : Argentan, pâturage riche, 28700^{kg}; Santarem, plantation de cocotiers, 36300^{kg}; Rio-Cupari, riche terrain tourbeux, 34990^{kg}; Rio-Madeira, champ de cannes à sucre, 6160^{kg} par hectare.

Au début de nos expériences, quelques personnes ont pensé que, si nous obtenions d'une façon continue de 1257 à 1450^{lit} de blé par hectare sans engrais, ce résultat était dû à une fertilité peu ordinaire du sol de Rothamsted. Mais les faits que j'ai cités, loin d'être favorables à cette manière de voir, montrent simplement combien on comprenait peu, à cette époque, la faculté que possède un sol ordinaire de donner des récoltes continues sans aucun engrais.

En résumé, nous pouvons dire que sur les terres qui ont donné des récoltes continues sans aucun engrais, le trèfle, les fèves et les raves, que l'on considère généralement comme rendant de la fertilité aux terrains épuisés par la culture du blé, ont diminué plus rapidement que les récoltes de céréales; que les engrais minéraux fournis en abondance à la terre, tout en augmentant considérablement le produit de certaines plantes, ne les ont pas empêchées de décliner; qu'avec un assolement quatriennal sans engrais, lorsqu'on enlève tout le produit, les deux récoltes

de céréales qui en font partie ne donnent pas un produit plus considérable que les céréales cultivées d'une manière continue pendant la même période sur des terrains qui ne reçoivent jamais d'engrais ; qu'avec un assolement où l'on s'est servi d'hyperphosphate de chaux minéral, la récolte de raves s'est beaucoup accrue, et que le produit a enlevé plus d'azote qu'avec l'assolement sur un terrain qui ne reçoit jamais d'engrais ; mais, quoique dans les deux cas le produit diminue, les faits constatés jusqu'ici ne nous permettent pas de décider dans laquelle des deux expériences cette diminution est la plus rapide ; enfin, que le caractère général des analyses des terrains, faites à différentes époques, tend à confirmer les conclusions que nous venons d'indiquer, et à montrer que l'approvisionnement d'azote diminue.

Les expériences sur les pâturages diffèrent de celles sur les terres labourables sous les rapports suivants, qui ne sont pas sans importance : avec une abondance d'engrais minéraux le produit du foin s'est beaucoup accru, et la quantité d'azote enlevée a été fort considérable ; mais, au bout de vingt-cinq ans, rien n'indique une diminution du produit.

Il est vrai que l'azote de la couche superficielle du pâturage diminue beaucoup, mais, à cette exception près, rien ne prouve que l'azote enlevé par le produit ne provienne pas de l'atmosphère.

GRANDE-BRETAGNE.

Lorsque nous passons à l'application qu'on doit faire à l'agriculture générale de la Grande-Bretagne des résultats exposés dans ce travail, il est presque impossible de nous dissimuler que, dans la plupart des cas, l'agriculture donnant des bénéfices détermine un épuisement du sol lent, mais continu.

Dans l'agriculture primitive, on ne cultivait que les terrains les plus fertiles ; on ne rendait à la terre comme engrais qu'une faible partie du produit, ou même rien du tout, et une longue période de repos séparait une série de récoltes de céréales de la suivante.

A mesure que la population s'accrut, la terre devint plus chère, et la richesse croissante du pays permit à la population de consommer de plus grandes quantités de nourriture animale : on abrégea les périodes de repos, et on introduisit les récoltes de jachères, telles que les raves et le trèfle.

Avec la production de la viande, une très grande partie des éléments que la nourriture consommée par les animaux tirait du sol lui était nécessairement restituée, et par suite le sol devait s'épuiser moins rapidement.

Dans certaines parties de la Grande-Bretagne, il y a des terres si légères qu'elles ne contiennent, à l'état primitif, que de très faibles éléments de fertilité naturelle, de sorte que les récoltes qu'elles donnent dépendent de ceux qui y sont introduits aux frais du cultivateur. Il y a aussi des terres lourdes qui se cultivent à force d'engrais ; mais, à ces exceptions près, on peut dire du système d'agriculture établi en Grande-Bretagne que, au point de vue des rapports entre le propriétaire et le fermier, le loyer est le prix du droit d'enlever, sans restitution, une certaine partie du fonds de fertilité contenu dans le sol.

Les diverses restrictions imposées par les baux, les conventions et les coutumes ont évidemment pour but de limiter, autant que possible, l'enlèvement de ce fonds de fertilité ; mais, par suite de l'ignorance complète des éléments dont il se compose, ces restrictions ont été bornées aux récoltes que l'expérience semblait indiquer comme particulièrement épuisantes pour le sol.

Si, comme j'ai cherché à le prouver, la quantité d'azote contenue dans les terres est une des principales sources de

leur fertilité, on doit se poser cette question : comment faut-il expliquer les avantages des diverses opérations de l'agriculture, telles que le drainage, les jachères, le chaulage, les labours de toutes sortes et l'emploi des engrais minéraux, si ce n'est parce qu'il y a là autant de moyens de mettre en liberté et d'utiliser l'approvisionnement d'azote contenu dans le sol ?

On dit que la plupart de ces opérations accroissent la fertilité, et il suffit de l'observation la plus vulgaire pour montrer qu'elles accroissent le *produit* de la terre; mais c'est aux dépens de l'approvisionnement contenu dans le sol, et il serait plus juste de dire que ces opérations sont des moyens de tirer parti des éléments de fertilité contenus à l'état latent dans la terre.

Ainsi nous pouvons, jusqu'à un certain point, comparer la fertilité du sol au charbon de mine : ni l'une ni l'autre n'a de valeur tant qu'on ne l'utilise pas, et l'on ne peut y arriver qu'en diminuant l'approvisionnement primitif. La réduction de cet approvisionnement est même tellement essentielle à la culture avantageuse d'un grand nombre de terres que, si nous pouvions imaginer l'existence d'une argile lourde, ne donnant aucun des éléments de la nourriture des plantes, il est douteux que sa culture pût se faire avec bénéfice.

La fertilité naturelle d'une terre coûte moins cher que celle qu'on y introduit à prix d'argent, et l'on aurait en réalité plus de bénéfice à payer le loyer d'une terre lourde fertile qu'à exploiter sans payer de loyer une terre lourde sans fertilité.

Lorsqu'un fermier accroît ses récoltes à l'aide d'engrais achetés, tels que la suie ou le nitrate de soude, il calcule le bénéfice de cette opération seulement d'après l'accroissement de la récolte. Si sa terre donnait sans engrais une récolte de blé valant 200^{fr}, et qu'en dépensant 25^{fr} la valeur de la récolte fût portée à 250, il considérerait que

cette opération lui a donné un bénéfice de 25[fr], parce que tous les frais de culture ordinaires sont portés au débit du produit que donne la fertilité naturelle de la terre.

Dans la partie de l'Angleterre que j'habite, la terre se cultive par assolement quinquennal, et les récoltes que l'on obtient et que l'on enlève coûteraient plus au fermier, s'il voulait les produire à l'aide d'engrais artificiels achetés, que le loyer qu'il paye dans le système en vigueur; en d'autres termes, au point de vue de la production de la récolte, le propriétaire vend sa fertilité moins cher que le fabricant d'engrais ne pourrait le faire.

L'emploi d'engrais d'une nature quelconque est général en Grande-Bretagne; et, en tant que ces engrais se composent d'éléments tirés de récoltes produites sur une ferme donnée, ils ralentissent et diminuent l'épuisement.

On importe aussi et on emploie comme engrais de grandes quantités d'aliments pour les bestiaux; mais, quelque considérable que paraisse la quantité de ces aliments importés, on reconnaît facilement que la consommation en est bornée à une superficie relativement restreinte et qu'elle n'a que peu d'influence sur la fertilité générale du pays. Comme preuve de ce fait, je dirai que l'addition seulement de 1[kg],12 d'azote par hectare aux 12545700 hectares de terres cultivées que contient la Grande-Bretagne exigerait une importation d'environ 1255000 tonnes de blé et de tourteaux par hectare, et la consommation du pays n'atteint pas ce chiffre. Même si l'on avait le capital nécessaire pour appliquer d'une manière générale l'emploi des engrais achetés, une quantité de fertilité artificielle assez grande pour répondre à l'accroissement de la demande ne pourrait s'obtenir qu'à un prix qui empêcherait d'y avoir recours.

Les faits que nous venons d'établir au sujet de la fertilité et de l'épuisement nous permettent de comprendre un peu plus clairement la distinction entre la fertilité inhérente

au sol et celle qu'y apporte le capital ou le fermier. Mais il reste encore, à ceux qui peuvent être appelés à décider ces questions, la tâche très difficile de déterminer la proportion d'une fertilité importée qui reste encore dans le sol à la disposition des récoltes à venir.

En présence de la lutte croissante de l'agriculture du monde entier, il faut renoncer à lier les mains du fermier ou à paralyser ses efforts par les restrictions d'un temps qui n'est plus, et il serait assurément à désirer, avec la perspective de lois énergiques à ce sujet, que les intérêts du propriétaire et du fermier fussent plus clairement définis.

Si, lors de l'entrée en jouissance, on pouvait rédiger en peu de mots une convention entre le propriétaire et le fermier pour définir la quantité de fertilité que celui-ci a le droit d'enlever à la terre en échange de son fermage, la tâche de l'arbitre ou du juge appelé à décider entre les intérêts opposés serait rendue plus facile.

ÉTATS-UNIS.

Des enthousiastes nous disent quelquefois que l'emploi d'un capital suffisant permettrait au sol de la Grande-Bretagne de produire tout le blé nécessaire pour nourrir sa population; mais il est certain que, pour produire les céréales à bon marché, le fermier des États-Unis jouit d'avantages qui ne doivent être ni dédaignés ni méconnus.

D'abord, et c'est là un point très important, le fermier des États-Unis lui-même est généralement intelligent et instruit; il possède le sol en même temps qu'il l'occupe, et fait lui-même, autant que possible, tous ses travaux, se servant pour cela des machines agricoles les plus perfectionnées; il paye de faibles impôts, a des moyens de transport peu coûteux, et surtout dispose de terrains pour ainsi

dire sans limites et dont la fertilité n'a pas été entamée. Toutes ces conditions réunies réduisent presque au minimum le prix de revient du blé, et il en résulte qu'il peut livrer son blé, dans certaines parties de la Grande-Bretagne, à la porte des propriétaires des terres, pour un prix moins élevé que celui qu'il coûte à produire dans les champs voisins. En un mot, ces conditions lui permettent de régler le prix du blé dans le monde entier.

Dans le cours de mes observations sur l'agriculture de la Grande-Bretagne, tout en admettant que, à peu d'exceptions près, elle n'opère que par l'épuisement du sol, j'ai fait voir que cet épuisement est bien diminué par la production de la viande et l'emploi des engrais.

Je vais maintenant, pour pouvoir discuter la question, considérer l'agriculture des États-Unis comme opérant sans restituer au sol, sous forme d'engrais, aucune partie du produit, bien que je sache parfaitement que ce mode d'exploitation n'est employé que dans certaines parties de ces États. Ce qui prouve tout l'intérêt que l'on prend aux questions relatives à l'action des engrais et à l'épuisement des terres, c'est le grand espace accordé à ces sujets dans les nombreux journaux consacrés à l'agriculture, et aussi dans les comptes rendus de toutes les fermes d'expériences. J'ajouterai que ces recherches sur ce que l'on peut appeler la science de l'agriculture font un contraste remarquable avec l'indifférence relative sur ce sujet qui règne en Angleterre.

Ce n'est pas cependant du blé qui s'obtient aux États-Unis au moyen des engrais achetés ou même des engrais produits sur les fermes que le fermier anglais doit craindre la concurrence. Le danger se trouve dans les énormes accumulations de fertilité encore intactes qui font la richesse des États-Unis; et cette fertilité, comme je l'ai déjà fait voir, coûte bien moins cher que celle qui est due à des sources artificielles ou importées.

Le Tableau suivant, que j'ai dressé il y a quelques années, d'après les rapports du Ministère de l'Agriculture de Washington, indique la superficie des diverses cultures aux États-Unis pendant une moyenne de dix ans, de 1865 à 1875. Les terres mises en culture depuis cette époque se sont tellement accrues, qu'en 1880 on a ajouté à la superficie déjà cultivée 12 545 700 hectares pour le blé et le maïs seuls.

Le Tableau indique, en millions et en fractions de million, le nombre d'hectares de chaque espèce de récoltes cultivées aux États-Unis, d'après la moyenne de la période de dix ans ci-dessus indiquée. Il donne le produit par hectare et le nombre d'hectares pour 100 de chaque culture :

	Hectares en millions et fractions de million.	Nombre d'hectolitres à l'hectare.	Nombre d'hectares pour 100.
Maïs	15,06	23,34	40,4
Blé	8,30	10,78	22,1
Seigle	0,53	12,12	1,44
Avoine	3,94	25,14	10,05
Orge	0,47	20,43	1,25
Sarrasin	0,29	16,46	0,78
Pommes de terre	0,51	83,96	1,36
Foin	8,23	3 tonnes, 13	23,1
	27,13		100

Il semblerait, d'après ce Tableau, que les récoltes des céréales occupent un peu plus des trois quarts des terres arables des États-Unis. En prenant une superficie égale en Grande-Bretagne, nous trouvons que 46 pour 100 du terrain est occupé par les céréales, et, quoique nous n'ayons pas de statistique des produits pour ce pays, je suis porté à croire qu'une proportion égale de la superficie des terres arables, aux Etats-Unis, donne plus de céréales qu'en Grande-Bretagne, c'est-à-dire que 30^{ha},75 consacrés aux céréales

en Amérique produisent plus d'hectolitres de grains que les $18^{ha},61$ consacrés à la même culture en Grande-Bretagne.

La faculté supérieure que les graminées ont, relativement aux autres plantes, de tirer des aliments d'un terrain sans engrais, faculté qui a été bien démontrée par les expériences de Rothamsted, est confirmée par la nature des récoltes obtenues aux États-Unis, où 2 pour 100 seulement de la superficie totale cultivée sont occupés par des plantes appartenant entièrement à d'autres ordres, tandis que, dans la récolte de foin, qui comprend une grande variété d'espèces différentes, il est probable que les graminées prédominent, puisque le foin qui se vend en général est ordinairement présenté comme se composant de fléole.

Quant à la quantité d'azote enlevée chaque année au sol des États-Unis, en admettant qu'on ne lui rende aucune partie du produit, je suis porté à croire qu'elle a pu être d'environ $3^{kg},60$ par hectare et par an, ou peut-être d'un peu plus; toujours en supposant que les récoltes obtenues ne dépassent pas le chiffre indiqué dans le Tableau. Mais il me semble certain que des terres récemment mises en culture doivent, pendant un temps considérable, donner des récoltes plus grandes que celles-ci.

L'idée que la fertilité de ces terres doit bientôt s'épuiser, ou qu'il ne sera plus possible de produire en Amérique des récoltes de céréales au prix actuel, est absolument illusoire.

L'approvisionnement d'azote contenu dans d'immenses étendues des terres des États-Unis doit être suffisant pour donner pendant longtemps des récoltes égales à celles que présente le Tableau, et, même quand elles commenceront à diminuer, l'azote restant pourra suffire encore pour permettre un nouveau développement de fertilité par l'em-

ploi de quelque engrais minéral à bon marché, tel que le plâtre ou le phosphate de chaux, et s'il en est ainsi, la nécessité d'employer une substance aussi chère que l'azote pourra ne pas se manifester d'ici à deux ou trois générations.

Avant que ce temps soit arrivé, le fermier des États-Unis aura tellement appris à connaître l'action des engrais, que le bénéfice ou la perte donné par leur emploi ne dépendra d'autres chances que de celles des saisons plus ou moins favorables, chances auxquelles il sera impossible d'échapper.

INDE.

Il n'est guère possible d'imaginer pour l'agriculture des conditions plus complètement différentes que celles qui existent aux États-Unis et dans l'Inde.

Tout émigrant qui débarque sur les rivages des États-Unis est un nouveau capital ajouté à la richesse du pays. L'étendue moyenne des fermes, d'après le recensement de 1870, est de 61^{ha},91 par tête, dont la moitié n'est pas encore en culture. Malgré la surface considérable dont il dispose, le fermier des États-Unis n'hésite pas à quitter son établissement pour en faire un autre, s'il croit améliorer son sort en le faisant.

Dans l'Inde, l'Indou croît et se multiplie là où il est né, et, au mépris de toutes les lois économiques, semble vouloir résoudre le problème de l'accroissement relatif de la population et de la nourriture, qui a si souvent embarrassé les économistes.

C'est cette situation que M. Hunter a exprimée dans la conférence qu'il a faite dernièrement à Edimbourg, et qu'il a publiée depuis sous le titre de *England's Work in India*: « Nous voyons 24000000 d'êtres humains s'efforcer de vivre du produit de 6070500^{ha}, c'est-à-dire d'un peu plus

de 20ª par tête. » La surface de l'Inde est si vaste, et les moyens de communication y sont tellement insuffisants que, tandis que dans certaines régions il y a une surabondance de nourriture, dans d'autres, la population meurt de faim. M. Hunter dit que « dans toute l'Inde anglaise la population moyenne est de 82 personnes par kilomètre carré, ou, si l'on déduit les provinces relativement nouvelles et éloignées de Birmanie et d'Assam, elle est de 94 personnes par kilomètre carré ».

Aux États-Unis il ne paraît pas y avoir plus de 3,5 personnes par kilomètre carré. Mais la comparaison de la population de différents pays avec leur superficie relative, bien qu'elle soit utile au point de vue de la statistique, est tout à fait trompeuse lorsqu'il s'agit de déterminer le plus ou moins d'aptitudes d'un pays à nourrir sa population.

Par exemple, si nous appliquions à l'agriculture de la Grande-Bretagne les conditions auxquelles celle de l'Inde est assujettie, c'est-à-dire si nous estimions combien des produits du sol, indépendamment de toutes sources extérieures d'alimentation ou de fertilité, seraient nécessaires pour nourrir, vêtir et chauffer chaque habitant, nous aurions à modifier considérablement les idées qui existent sur ce point.

Les Commissaires de la famine de l'Inde disent « qu'il y a de grandes parties de l'Inde dans lesquelles la population est si dense que la nourriture y est insuffisante, et que si l'on n'améliore le système d'agriculture en vigueur, de manière à obtenir un produit plus considérable par acre, toute augmentation est impossible. »

On dit que la dernière famine a diminué de 5 500 000 habitants la population de l'Inde. Dans un pays où la lutte pour l'existence s'accroît chaque année, nous comprenons facilement que la disparition d'une certaine fraction de la

population doive être une source d'accroissement de richesse pour le reste; et les Commissaires citent une dépêche du secrétaire d'État, en date du 28 février 1880, dans laquelle il est dit « que les faits prouvent l'aptitude remarquable des classes agricoles à résister aux effets des mauvaises années ».

Il est impossible de lire le rapport des Commissaires de la famine sans être convaincu qu'on a fait tout les efforts possibles et qu'on n'a reculé devant aucune dépense pour adoucir les effets de la famine ; mais il est évident que la population est trop nombreuse pour la faculté productrice du sol, et que, dans de certaines limites, la disparition d'un certain nombre des habitants doit ajouter au bien-être des autres. Cependant, si les 5 500 000 habitants qui ont péri avaient été sauvés, le pays aurait pu se remettre moins vite des effets de la famine.

Les conclusions que j'ai tirées des expériences de Rothamsted au sujet de la fertilité et de l'épuisement des terres ne tendent pas à diminuer les difficultés contre lesquelles le gouvernement lutte pour nourrir la population croissante de l'Inde.

Dans la Grande-Bretagne, quoique une terre fertile ait une valeur agricole plus élevée qu'une autre moins fertile, cependant leur valeur relative n'est pas proportionnée aux différentes quantités de fertilité que chacune des deux peut fournir aux récoltes. Une fertilité tirée de toutes les parties du monde, ainsi que la supériorité des terres légères sur les terres plus lourdes, au point de vue des frais de culture et de la production de la viande, tend à diminuer la différence qui existerait sans cela.

L'Inde n'a à sa disposition aucune source extérieure de fertilité, et la viande est un aliment trop cher pour les cultivateurs du sol. On nous dit que les forêts disparaissent, que les pâturages se transforment en champs labourés, que

la bouse de vache sert de combustible, et que la superficie des terres incultes, d'où l'on tirait une grande partie des engrais qui servent à entretenir la fertilité des champs auxquels on demande sans cesse de nouvelles récoltes de céréales, diminue d'année en année. Nous savons donc que le fermier de l'Inde doit tirer du sol qu'il cultive ses aliments, ses vêtements, son combustible et l'argent de ses impôts ; nous savons aussi que la fertilité qui produit ses récoltes vient uniquement du sol, sans le secours d'aucune source étrangère.

L'impôt est basé sur la valeur attribuée aux récoltes que la terre doit donner, et nous pourrions par conséquent nous attendre à ce que la fertilité d'une terre soit la mesure réelle de sa valeur.

Voici ce que nous disent les Commissaires sur ce point : « A Bombay, l'impôt est déterminé par une administration séparée, d'après un système très ingénieux et très compliqué. Les terres sont subdivisées en lots dont l'étendue varie de $2^{ha},06$ à $16^{ha},18$, et dont l'impôt est déterminé séparément. Les terres sont classées uniformément d'après leur profondeur et leurs défauts, tels qu'une surface en pente, le danger d'inondation, le mélange de sable, d'argile ou de gravier, circonstances qui ont toutes des inconvénients. Le champ dont la valeur est la plus élevée est un champ de terre noire dont la surface est horizontale et dont la profondeur est de plus de $1\frac{3}{4}$ de coudée : tel est le type, estimé 16 annas. Chaque défaut et chaque diminution d'un quart de coudée dans la profondeur entraîne, pour l'estimation, une diminution de 1 ou 2 annas ou seizièmes. »

La coudée indoue est, je crois, de $0^{m},635$; pour avoir le maximum de valeur, la terre noire doit donc avoir une profondeur de plus de $1^{m},11$. A Rothamsted nous prenons ordinairement nos échantillons par couche de $0^{m},22$, et

plus rarement nous les avons pris par couche de $0^m,08$; mais le répartiteur de l'Inde se sert d'une mesure encore plus faible, puisque le seizième de $1^m,11$ n'est que $0^m,07$.

En parlant des terres de la Russie, j'ai fait remarquer que, dans un cas où la terre noire atteignait une profondeur de $0^m,90$ à $1^m,20$, l'azote du sous-sol était aussi abondant que dans la couche située à la surface de mon pâturage, tandis que dans d'autres cas, où la terre noire était moins profonde, le sous-sol ne différait guère de celui de Rothamsted.

En admettant que la terre la plus estimée de la présidence de Bombay ait la même composition que la terre noire de Russie la plus riche, le nombre de livres d'azote par hectare dans les quarts de coudée inférieurs serait d'environ 1792^{kg}, tandis que, dans les régions où la terre noire est moins profonde, ou dans les terrains de Rothamsted, la quantité d'azote serait bien plus faible.

Sans l'intervention d'aucune science, et uniquement d'après l'expérience que donne la production des récoltes, voilà une estimation faite par couche successive de 68^{mm} d'épaisseur jusqu'à une profondeur de près de $1^m,22$. Ceux qui auraient envie de se moquer de l'idée d'évaluer la fertilité d'une terre d'après la quantité d'azote qu'elle contient peuvent voir comment l'exactitude de cette estimation est confirmée par ces résultats. Il est vrai que nous n'avons pas d'analyses de ces terres noires de l'Inde, mais, pour les terres noires de la Russie, nous avons la preuve non seulement de leur fertilité, mais encore de l'énorme quantité d'azote qu'elles contiennent, et aussi du fait que la richesse en azote s'arrête à la limite de profondeur de la terre noire. La terre de Bombay est renommée pour sa fertilité; qui pourrait douter alors qu'elle n'ait été et qu'elle ne soit probablement encore très riche en azote?

Quant au taux de l'épuisement qui a lieu sur ces terres

de l'Inde, il n'est pas facile de l'évaluer. D'après M. Hunter, « les terres à blé des provinces du nord-ouest, qui ne donnent maintenant que 940^{kg} par hectare, en donnaient 1276 du temps d'Akbar, et en donneraient 2016 dans l'est du comté de Norfolk ». « Tout le monde sait, dit-il ailleurs, qu'une exploitation rigoureusement scientifique triple le produit; qu'un champ qui donne 817^{kg} de blé sans engrais peut être amené à en donner 2724 avec de l'engrais »; il cite aussi les paroles de l'ex-secrétaire du gouvernement de l'Inde au département de l'Agriculture, qui déclare « qu'avec des engrais et une culture convenables, toutes les terres du pays peuvent donner, 30, 50 ou 70 pour 100 en plus de toutes les récoltes qu'elles n'en produisent à présent, et cela avec un bénéfice proportionnel ».

J'ai lu avec un grand plaisir la conférence de M. Hunter, mais j'espère qu'il me pardonnera de dire que, s'il avait été un peu plus au courant de l'agriculture, il n'aurait pas comparé la culture telle qu'elle se pratique dans l'Inde avec celle de l'est du Norfolk. S'il est possible de tirer du sol sablonneux de l'est du Norfolk des récoltes de blé qui donnent des bénéfices, c'est que les fermiers y élèvent une grande quantité de bétail qu'ils vendent fort cher; de plus, il leur est facile de se procurer des sources de fertilité étrangères en achetant de la nourriture pour les bestiaux et des engrais. S'ils n'avaient pas ces avantages, les fermiers du Norfolk seraient plus impuissants que les Indous.

M. Hunter hésite à accepter l'opinion de l'ex-secrétaire de l'Agriculture de l'Inde que j'ai citée plus haut, mais il pense que, « sans se lancer dans la culture scientifique, il est possible d'accroître peu à peu de $1\frac{1}{2}$ pour 100 par an la production des aliments dans l'Inde »; et sur un grand nombre de raisons il en cite quatre sur lesquelles il fonde

cette affirmation : « Une des choses qui empêche l'amélioration de la culture, dit-il, est le manque d'engrais. S'il y avait plus de bétail, il y aurait plus d'engrais. »

Quoique le bétail produise nécessairement de l'engrais, il n'est nullement certain que, dans l'état particulier de l'agriculture de l'Inde, l'augmentation du bétail doive donner plus de nourriture pour l'homme. Si, avec sa terre à céréales, l'Indou avait une vaste étendue de terres vagues, où le bétail pût trouver pendant le jour une nourriture qui lui permettrait de fournir du lait et de l'engrais, l'avantage serait évident; mais dans les pays où le fumier sert de combustible, où chaque habitant doit vivre du produit de 40^{a} de terre, en y comprenant les marais et les terrains vagues, et dans d'autres régions où 20^{a} doivent suffire à chaque personne, il faudrait probablement consacrer toutes les terres à la production des aliments de l'homme, et, si l'on en attribuait la moindre parcelle au bétail, on ne le ferait qu'aux dépens de l'homme.

D'après un tableau qui se trouve dans le Rapport des Commissaires de la famine, il paraît qu'il y a par tête 36^{a} environ consacrés aux récoltes alimentaires, et que 4^{a} par tête servent aux récoltes non alimentaires, telles que l'indigo, le coton, le chanvre, le tabac, etc. La terre donne à peu près 9^{hlit} de céréales par hectare, principalement du millet ou du riz; sur cette quantité les Indous en consomment $7^{hlit},18$, emploient comme semence $0^{hlit},67$, en consacrent un peu moins à la nourriture des bestiaux et en vendent un peu plus de 36^{lit}; enfin, il faut 35^{kg} de déchets. La valeur de la récolte est de moins de $123^{fr},50$ par hectare, et, sur cette somme, il y a environ $5^{fr},75$ à payer pour l'impôt.

Quant à l'épuisement des terres de l'Inde, il est certain que leur fertilité diminue un peu; et, à mesure que la population s'accroîtra et que l'on mettra en culture les terres

vagues, cet épuisement s'accroîtra aussi ; et, quelle que soit l'efficacité des irrigations pour développer les ressources de la terre, il ne faut pas oublier que si l'eau ne contient en dissolution ou en suspension des éléments de fertilité, elle tend à diminuer la fertilité du sol plutôt qu'à l'augmenter.

Sans doute il est vrai que, si 1 hectare de terre produit 1120^{kg} de grain, dont la majeure partie est consommée par le cultivateur, l'engrais que fournissent le blé et la paille doit, de façon ou d'autre, revenir à la terre, et, même en admettant que les terrains vagues ne fournissent aucun engrais étranger, ceci ralentira assez l'épuisement pour que la diminution de la récolte d'une terre de fertilité moyenne soit presque imperceptible, à moins qu'on ne considère de très longues périodes. Cependant l'azote du sol doit s'épuiser, surtout dans les endroits où, non seulement on emploie le fumier comme combustible, mais encore on tire du salpêtre des eaux qui proviennent des maisons.

Le cultivateur indien paraît avoir appris à tirer de sa terre tout ce qu'elle peut donner, et ni le fermier du Norfolk ni l'agriculteur scientifique, réduits aux mêmes moyens, ne pourrait lui enseigner à obtenir de meilleurs résultats. Cependant, si l'on pouvait apprendre à l'Indou que, tandis qu'on demande davantage à la terre chaque année, le produit de cette terre ne s'accroît certainement pas, on lui aurait enseigné une chose très importante pour son bien-être.

IRLANDE.

Lorsque l'Irlande souffre de la famine, on doit en chercher la cause dans l'action du climat, à peu près comme pour l'Inde. Dans chacun de ces deux pays, les caractères particuliers du climat prennent quelquefois une certaine

exagération : des chaleurs excessives et la sécheresse produisent la famine dans l'Inde ; trop d'humidité et l'absence des rayons du soleil amènent la disette et la famine en Irlande.

Dans la Grande-Bretagne, aux États-Unis et dans l'Inde, les céréales forment la base de la nourriture des populations ; en Irlande, ce sont les pommes de terre qui servent d'aliment principal.

Quoique la pomme de terre ait, aussi bien que les céréales, la propriété de produire de grandes quantités d'amidon, elle diffère de celles-ci sous plusieurs rapports importants ; elle appartient à un ordre différent, l'amidon est surtout accumulé dans ses tubercules au lieu d'être dans la graine, et sa croissance se prolonge pendant tout l'été jusqu'à l'automne, longtemps après que les céréales ordinaires sont récoltées. Ceci permet à la pomme de terre de tirer des aliments du sol à une époque de l'année où quelques-uns des éléments d'engrais les plus importants s'y produisent en plus grande abondance. La seule céréale que l'on puisse comparer un peu à la pomme de terre est le maïs, dont la croissance se prolonge aussi jusqu'à l'automne, et c'est là probablement une des raisons pour lesquelles le rendement du maïs aux États-Unis surpasse tellement celui des autres céréales.

La pomme de terre possède aussi la propriété de transformer en aliments convenables à l'homme une bien plus grande portion des engrais contenus dans le sol que ne le fait aucune céréale : par exemple, par chaque hectolitre de blé, il y a environ 125^{kg} de paille, tandis que la tige de la pomme de terre, une fois séchée, est si légère que, dans nos expériences, nous jugeons souvent inutile de la peser. Ces propriétés, jointes à un climat convenable, permettent au cultivateur de tirer d'une surface donnée une plus grande quantité d'aliments convenables à l'homme en y plantant

des pommes de terre qu'en y mettant une céréale quelconque.

Mais, avec ces avantages, la pomme de terre a le désavantage terrible d'être bien plus exposée à la maladie que les céréales.

Depuis 1848, on a dressé en Irlande des statistiques qui nous font connaître non seulement l'étendue occupée par les différentes cultures, mais encore le rendement moyen de chacune d'elles.

Il n'est pas sans intérêt d'examiner ces statistiques, pour reconnaître si elles indiquent une différence de rendement que l'on puisse attribuer à une diminution de la fertilité du sol. Elles ne partent que de 1849, ce qui fait une période de trente-deux années ; mais, comme les chiffres de 1880 ne sont pas encore publiés, et que les bonnes récoltes de cette dernière année auraient tendu à neutraliser les mauvaises récoltes de 1879, j'ai jugé plus exact d'exclure l'année 1879 du Tableau et de prendre les deux périodes de quinze ans comprises en 1849 et 1878. Les récoltes que j'ai choisies sont l'avoine, la pomme de terre et le lin ; voici les résultats auxquels je suis arrivé :

Tableau indiquant la surface consacrée à l'avoine, à la pomme de terre et au lin, et le produit moyen de ces cultures pendant deux périodes de quinze ans.

	AVOINE.		POMME DE TERRE.		LIN.	
	Superficie en hectares	Rendement moyen en quintaux de 50kg.	Superficie en hectares.	Rendement moyen en tonnes.	Superficie en hectares.	Rendement moyen en kilogrammes.
Moyenne :						
1859-63..... ..	833,093	32,53	409,238	10,42	51,917	210
1864-79.....	649,894	31,98	394,328	8,35	72,434	164
Diminution pour 100 pendant la seconde période.....	22	1,5	3,6	20	+39,5	21,6

Pour l'avoine, la surface cultivée pendant chaque période de cinq années, à partir du début, a toujours été en diminuant, tandis que le rendement moyen des quinze dernières années n'est que de 1 $\frac{1}{2}$ pour 100 au-dessous de celui de la première période. Pour les pommes de terre, la surface cultivée n'est que de très peu inférieure pendant la seconde période ; mais nous constatons un déclin très marqué du rendement : ce déclin est de 20 pour 100 pour les quinze dernières années. Pour le lin, la surface cultivée a subi plusieurs changements remarquables. Commençant en 1849 par le chiffre de 24 409^{ha}, elle s'est accrue, avec de légères interruptions, jusqu'à ce qu'elle ait dépassé 121 410^{ha} en 1864, et, à partir de ce moment, elle a peu à peu diminué ; malgré cela, la seconde période de quinze ans indique une surface de 39 $\frac{1}{2}$ pour 100 au-dessus de celle qui correspond à la première période. La diminution du

rendement du lin pendant la seconde période est analogue à celle déjà signalée pour les pommes de terre : 21 $\frac{1}{2}$ pour 100.

Pour deux des trois plantes étudiées, nous constatons une diminution de la surface cultivée pendant la seconde période et, pour toutes les trois, une diminution du rendement ; cette diminution est très faible pour l'avoine, mais très considérable pour les pommes de terre et le lin. Pour la part de cette diminution qui est due à l'épuisement du sol, nous devons nous attendre à la voir plus marquée sur les pommes de terre et le lin que sur l'avoine, parce que, comme je l'ai déjà fait voir, les céréales ont une plus grande facilité que les autres plantes à tirer des aliments d'une terre appauvrie. La diminution du rendement de la pomme de terre est accompagnée d'une diminution de la surface cultivée ; on ne peut donc pas dire que, par suite de l'accroissement de la population ou de quelque autre cause, le cultivateur ait été forcé d'étendre ses opérations à des terres moins fertiles ; le déclin ne peut être attribué qu'aux mauvaises années ou à l'épuisement du sol.

L'influence du temps sur le produit de la terre est un des problèmes les plus compliqués que nous ayons à étudier : pour les saisons, lorsqu'on les compare entre elles, chacune a son caractère particulier, plus ou moins favorable aux différentes cultures.

En Angleterre, l'année 1880 a été très défavorable au blé, mais en même temps excellente pour l'orge et les raves. Si nous ne nous occupions que du blé, pour ce qui concerne l'Angleterre il est certain qu'il y a eu un plus grand nombre de mauvaises saisons pendant la dernière période de quinze ans ; mais, en Irlande, pour ce qui concerne le blé, bien que la seconde période donne une diminution, cependant, comme elle ne monte pas en tout à 5 pour 100, les années ne peuvent guère être considérées

comme ayant été particulièrement défavorables même à la culture du blé, et les statistiques de l'Irlande n'indiquent aucune diminution des foins, et seulement une diminution très faible des récoltes d'avoine ou d'orge pendant la dernière période par rapport à la première.

La grande diminution du lin et de la pomme de terre est justement celle à laquelle nous pourrions nous attendre si ces deux plantes avaient été cultivées sur des terres sans engrais ou du moins sans engrais suffisant. Mais si l'on devait attendre d'un sol appauvri un plus faible rendement de pommes de terre, il ne s'ensuit nullement que le produit serait plus exposé à la maladie. Au contraire, nos expériences indiquent que ce sont les pommes de terre recevant le plus d'engrais qui souffrent le plus de la maladie, et je crois que les dépositions faites devant la Commission des pommes de terre par les fermiers qui cultivent cette plante sur une grande échelle indiquent la même conclusion. Ainsi, tout en admettant l'existence d'une différence entre les années des deux périodes, différence en faveur de la première, je suis cependant porté à croire que les statistiques indiquent une certaine diminution dans la fertilité des terres de l'Irlande; et, si l'on considère le caractère général de ces terres, ainsi que la nature des récoltes, cet épuisement pourrait très probablement être dû plutôt à l'enlèvement des éléments minéraux que de l'azote du sol.

CONCLUSION.

Je vais maintenant résumer et confirmer encore les preuves que j'ai données à l'appui de mes idées sur la fertilité et l'épuisement des terres.

Dans leur phase actuelle, les expériences de Rothamsted indiquent beaucoup plus clairement qu'elles ne le faisaient d'abord la part qui revient à l'atmosphère et à la terre

sur la constitution des éléments dont se composent nos récoltes.

Quoique je ne nie pas que les plantes ne prennent du carbone dans le sol, et qu'elles-mêmes ou les terres dans lesquelles elles croissent ne tirent de l'atmosphère des combinaisons azotées, néanmoins les résultats des expériences de Rothamsted sur la statistique chimique de la production agricole prouvent clairement que l'atmosphère est la source principale, sinon exclusive, du carbone de nos récoltes, et que la terre est la source principale, sinon exclusive, de leur azote.

Voici quelques questions que je poserai au sujet de l'azote : — Peut-on, par des récoltes, des actions mécaniques ou des engrais sans azote, emporter dans les produits récoltés plus d'azote qu'il n'y en a dans le sol? Et aussi, comme l'introduction de l'azote au moyen de la nourriture des bestiaux ou des engrais est toujours accompagnée d'une certaine perte, peut-on reprendre dans les récoltes une quantité d'azote égale à la somme de la quantité introduite et de celle qui existait déjà dans le sol?

Les idées de M. George Ville au sujet des sources de l'azote de nos récoltes, telles qu'elles sont exposées dans son *Traité des Engrais artificiels,* peuvent se résumer ainsi : — Des récoltes donnent toujours plus d'azote qu'on ne leur en a fourni dans l'engrais, et cet excédent provient, non de la terre, mais de l'atmosphère. M. Ville fait remarquer quelle faible quantité de combinaisons azotées existent dans l'air à l'état d'ammoniaque et d'acide azotique; que la pluie ne peut donner aux plantes chaque année qu'environ $5^{kg},88$ de combinaisons azotées par hectare, et que par conséquent la source principale doit être l'azote qui se trouve à l'état libre dans l'atmosphère. Il en conclut que les plantes légumineuses, telles que les pois, les fèves, le trèfle et la luzerne tirent pratiquement tout leur azote

de l'air; — que d'autres, telles que la betterave et le colza, ont besoin pour achever leur croissance qu'on leur fournisse une certaine quantité d'azote par des engrais, mais qu'après cela elles demandent le surplus à l'atmosphère; enfin que d'autres, telles que les céréales, ont besoin que la plus grande partie de leur azote leur soit fournie par le sol.

On observera que les faits que j'ai cités, et les conclusions que j'en ai tirées, sont tout à fait en désaccord avec les vues de M. Ville, et spécialement avec celles qui ont rapport aux sources de l'azote des légumineuses et des raves.

Je soutiens que la quantité d'azote fournie à nos récoltes par l'atmosphère sous la forme soit de combinaisons azotées apportées par la pluie, soit d'azote absorbé par la terre ou par la plante, ne constitue qu'une très faible partie de la quantité totale qu'elles s'assimilent, et que c'est la terre elle-même (ou l'engrais) qui est pratiquement la source principale de cet azote. On peut même se demander si, sur les terres arables, il n'y a pas autant ou plus d'azote perdu par le drainage ou d'autres voies que l'atmosphère n'en fournit.

Ce n'est pas dans leur différence de capacité pour prendre de l'azote à l'atmosphère que nous devons chercher l'explication de l'influence distinctive ou de la fonction des plantes d'un même assolement. Cette explication se trouve plutôt dans la différence de caractère et de durée de ces diverses plantes ; dans le caractère des racines sous le rapport du nombre, de l'extension, de la grosseur, etc., et sous celui de leur aptitude à tirer de la surface ou du sous-sol une plus grande partie de leur nourriture et de leur humidité ; enfin dans la capacité plus grande de certaines d'entre elles de mettre en liberté et de s'assimiler les aliments qui ne sont pas accessibles aux autres, ou de retenir ceux que, sans cela, les eaux entraîneraient.

On dira peut-être qu'en soutenant que c'est dans le sol que se trouve la source principale de l'azote de nos récoltes des légumineuses et des raves, comme des céréales, nous renonçons au principal avantage des assolements, c'est-à-dire à celui de rendre à la terre sa fertilité.

J'admets que, comme une légumineuse enlève à la terre beaucoup plus d'azote qu'une céréale, il est impossible de se refuser à reconnaître que la terre sera plus pauvre en azote après l'enlèvement d'une récolte de légumineuses qu'après celui d'une récolte de céréales. C'est aussi un fait bien démontré qu'on obtient toujours une récolte plus abondante de blé après le trèfle qui a enlevé une grande quantité d'azote, qu'après le blé, qui en a enlevé beaucoup moins.

Mais le fermier a reconnu par la pratique, et nous avons prouvé par des expériences directes, que les racines et les autres résidus azotés d'une récolte de trèfle peuvent suffire pour fournir tout l'azote nécessaire à la récolte de céréales qui vient après. Il paraît même, d'après les analyses, que la couche de surface d'une terre arable ordinaire peut, en produisant une récolte de trèfle, gagner beaucoup plus d'azote qu'il n'en faut à la récolte de céréales qui suit. Ajoutons que l'augmentation de $12^{kg},700$ de blé et de la quantité correspondante de paille par l'intervention d'une récolte de trèfle ne représente qu'environ $5^{kg},44$ ou $6^{kg},35$ d'azote de plus.

Pour les terres qui sont pauvres en azote accumulé ou accessible, la récolte de trèfle ou celle d'une plante légumineuse et les effets qui en résultent sont moindres que pour les terres plus riches en azote accessible.

Comme exemple de ce fait, je dirai qu'en 1850 nous avons fait une récolte de trèfle rouge dans le champ consacré à notre expérience d'assolement sans engrais, et qu'après un intervalle de vingt-quatre ans, lorsque nous avons répété cette récolte, le produit n'a été que d'envi-

ron 1 $\frac{1}{2}$ tonne de foin, tandis que la récolte de blé qui a suivi immédiatement a été encore plus faible que celle faite sur un champ pareil laissé en jachère. En réalité, en prenant la totalité des six récoltes faites depuis l'enlèvement du trèfle en 1874 (blé, navets de Suède, orge, fèves), la quantité totale d'azote enlevée au champ de trèfle sans engrais et au champ en jachère, également sans engrais, a été presque identique.

D'un autre côté, en employant tous les quatre ans, depuis le commencement de l'expérience, un engrais mêlé qui contenait une grande quantité d'azote, non seulement la quantité de fourrages de trèfle, ainsi que la quantité d'azote qu'il contenait, ont été presque triples de celles fournies par les champs sans engrais; mais les récoltes qui ont suivi ont été plus abondantes et ont contenu plus d'azote que celles données par le champ qui était resté en jachère et auquel on avait fourni le même engrais.

De quelque manière que puisse s'expliquer le fait bien démontré que, dans la culture ordinaire, une récolte de blé faite après une récolte de trèfle trouve dans le sol une plus grande quantité d'azote que si elle succède à une autre récolte de céréales, ce fait lui-même ne peut, en présence des divers exemples que nous avons cités, être invoqué en faveur de l'hypothèse que l'azote de la récolte de trèfle a été tiré de l'atmosphère.

Le fermier voit seulement que le trèfle qui a précédé sa récolte de blé a rendu cette récolte meilleure; mais la science a démontré que ce bénéfice se rattache à une quantité d'azote plus grande accessible dans le sol à la récolte de blé. Cependant ces faits eux-mêmes ne décident pas la question de savoir si l'azote du trèfle a été tiré de l'atmosphère ou de la terre.

Le fermier des États-Unis, qui, à l'aide du gypse, accroît dans une proportion notable son trèfle et aussi la récolte de blé qui vient ensuite, ce fermier ne peut pas non plus

décider s'il a augmenté ou diminué d'une centaine de kilogrammes l'approvisionnement de plusieurs milliers de kilogrammes d'azote qu'un hectare de sa terre contient à la portée des racines de ses récoltes.

Si nous considérons les caractères bien connus des diverses plantes légumineuses que l'on fait entrer dans les assolements et les circonstances de leur culture, nous verrons que leur aptitude à prendre de l'azote et à contribuer à l'augmentation des récoltes qui leur succèdent est presque proportionnelle à la durée de la vie des plantes et au développement de leurs racines. Ainsi, tout le monde sait que la luzerne, le sainfoin et le trèfle rouge donnent de plus fortes récoltes sans engrais, et laissent aux plantes qui leur succèdent un résidu plus considérable que le trèfle blanc ou l'ivraie.

D'un autre côté, si nous suivons la marche d'un champ d'orge et d'un champ de trèfle rouge, tous deux ensemencés presque en même temps, nous verrons que, quand l'orge est mûr, le développement actif du trèfle a à peine commencé, de sorte qu'il reste à celui-ci pour recueillir des aliments la fin de l'été, l'automne tout entier et le temps qui doit s'écouler jusqu'à l'automne de l'année suivante. Un homme se considérerait comme traité avec bien peu de justice si on lui demandait de faire en quatre mois un travail pour lequel on accorde dix-huit mois à un autre. Lorsque la vie de l'orge est terminée, la formation de l'acide azotique est encore très active. Des expériences directes montrent même que les pluies d'automne importent plus d'azotate que celles des autres saisons.

Parmi les fonctions économiques du trèfle, il faut assurément compter celle d'arrêter et d'accumuler l'azote de l'acide azotique du sol, qui, sans cela, serait entraîné par les eaux de l'automne et de l'hiver. Les légumineuses peuvent-elles, en outre, emprunter une partie de leur azote directement aux substances organiques azotées qui se trou-

vent dans le sol? C'est là un point sur lequel nous n'avons aucune preuve directe, bien que certains faits puissent être considérés comme rendant cette hypothèse assez probable.

Lorsque nous voyons que l'apparition d'un champignon dans une prairie, même très pauvre, est toujours accompagnée d'un développement d'herbe abondant, nous en concluons qu'il a la propriété de dégager et d'utiliser les composés azotés contenus dans le sol dont l'herbe ne pouvait pas à elle seule tirer parti. Il n'est pas impossible, après tout, que les légumineuses tirent de même au moins une partie de leur azote de composés azotés organiques contenus dans le sol ; mais le fait qu'elles ont des feuilles vertes peut être considéré comme la preuve qu'elles tirent la plus grande partie de leur carbone d'autres sources que le carbone organique du sol.

Il est vrai que certaines circonstances connues, relatives au développement des légumineuses, permettent de penser qu'elles tirent leur azote de l'atmosphère; et, s'il était possible de démontrer que les choses se passent ainsi, ces circonstances s'expliqueraient assurément sans peine. Nous citerons, entre autres, l'indifférence générale manifestée par ces plantes pour l'azote qu'on leur fournit directement par les engrais; le bien que leur fait quelquefois l'emploi d'engrais purement minéraux ; l'accroissement de l'azote dans la couche superficielle du sol après leur développement ; enfin l'amélioration qu'elles déterminent dans les récoltes de céréales qui leur succèdent.

Mais, d'un autre côté, cette théorie n'explique nullement pourquoi les plantes légumineuses qui prennent le plus d'azote peuvent être le moins fréquemment produites sur la même terre ; pourquoi il nous a été impossible de faire pousser du trèfle d'une manière continue sur une terre arable ordinaire, qui était pourtant en état de donner d'assez bonnes récoltes de céréales ; pourquoi la seule cir-

constance dans laquelle nous avons pu obtenir du trèfle d'une manière continue a été celle où la terre était bien plus riche en azote et en autres éléments que la terre arable; enfin pourquoi la récolte obtenue dans ces conditions a été accompagnée d'une diminution rapide de la quantité d'azote contenue dans le sol.

Il est bien vrai que nous n'avons pas pu démontrer clairement par l'analyse que le sous-sol d'une terre arable ordinaire qui a donné une récolte de trèfle soit plus pauvre en azote que celui d'une terre qui a constamment donné des céréales. Mais, lorsque nous considérons que 1^{ha} de la terre arable de Rothamsted, pris jusqu'à la profondeur d'environ $1^{m},37$, contient à peu près $24\,700^{kg}$ d'azote; que divers échantillons du sous-sol du même champ n'ont pas toujours la même proportion de cet azote; que l'analyse ne porte que sur 6 à 13^{gr} de cette terre et surtout que nous ne pouvons renouveler la culture de ces plantes à racines profondes qu'à des intervalles de huit à douze ans, il sera évident qu'il doit être tout au moins extrêmement difficile d'arriver sur ce point à des preuves expérimentales certaines.

C'est au fond un bonheur pour l'agriculture et aussi une consolation des difficultés que présentent ces recherches de penser que la quantité d'azote contenue même dans un sol relativement pauvre est assez grande pour que la mesure des pertes auxquelles il est sujet ne soit possible qu'après des expériences prolongées pendant une très longue série d'années.

Si les preuves fournies jusqu'à ce jour par les expériences de Rothamsted n'ont pas démontré d'une manière irréfutable que, pratiquement, la source de tout l'azote de nos récoltes soit la quantité d'azote contenue dans le sol même et dans les engrais azotés qu'on lui fournit, il est indubitable que, dans l'avenir, elles fourniront des preuves concluantes sur ce point.

Rothamsted a environ 12 acres de terres divisés en six champs différents et consacrés à plus de six plantes différentes, qui ont été ou maintenus entièrement sans engrais ou cultivés avec des engrais purement minéraux pendant des périodes de vingt-cinq à quarante ans. Comme ces champs sont exposés aux mêmes influences atmosphériques que les autres, et que les plantes qui y croissent sont soumises aux mêmes influences que les mêmes plantes dans les champs voisins, si ce n'est qu'elles ne reçoivent pas d'azote par l'engrais, nous pouvons compter sur les résultats qu'ils nous donneront avec le temps.

Si nous ne pouvons avoir l'espérance de vivre assez pour recueillir la moisson, nous avons du moins eu la satisfaction de semer le grain et de voir croitre la plante qui finira par donner cette moisson.

1884

TABLE DES MATIÈRES,

TOME II (6e SÉRIE).

Pages.

Phosphines dérivées des aldéhydes; par M. A. DE GIRARD. 5

Loi générale des congélations des dissolvants; par M. F.-M. RAOULT 66

Recherches sur le partage des acides et des bases par la méthode de congélation des dissolvants; par M. F.-M. RAOULT 93

Sur le point de congélation des dissolvants acides; par M. F.-M. RAOULT 99

Sur le point de congélation des dissolutions alcalines; par M. F.-M. RAOULT 115

Quelques observations sur les rapports de l'électricité avec l'espace d'air raréfié; par M. EDLUND 125

Dosage volumétrique du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates; par M. FALIÈRES 134

Détermination expérimentale des longueurs d'onde dans le spectre prismatique invisible; par M. S.-P. LANGLEY. 145

Séparation du gallium d'avec les autres éléments; par M. LECOQ DE BOISBAUDRAN 176

Sur la dilatation des liquides; par M. D. MENDELEEF 271

Action des effluves électriques sur l'oxygène et l'azote en présence du chlore; par MM. HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS. 282

De la présence du diamant dans une pegmatite de l'Indoustan; par M. CHAPER 284

Pages.

Sur la grandeur de l'induction unipolaire de la terre; par M. E. EDLUND..... 289

Sur la densité de l'oxygène liquide; par M. S. WROBLEWSKI. 309

Les relations entre les plantes et l'azote de leur nourriture; par M. W.-O. ATWATER..... 322

Recherches sur les rosanilines homologues; par MM. ROSENSTIEHL et GERBER..... 331

Recherches sur le pétrole du Caucase; par MM. MARKOVNIKOFF et W. OGLOBINE..... 372

Mémoire sur les franges des lames cristallisées uniaxes simples ou combinées; par M. BERTIN..... 485

Nouvelle pince à tourmalines; par M. BERTIN..... 508

La fertilité; par M. J.-B. LAWES..... 511

Table des matières du tome II de la 6e série..... 567

PLANCHE.

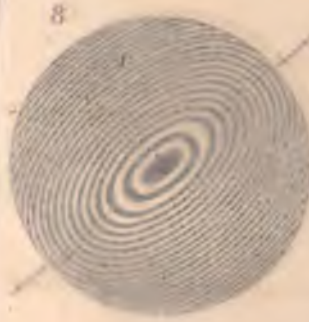
Sur les franges des lames cristallisées uniaxes simples ou combinées.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME II (6e SÉRIE).

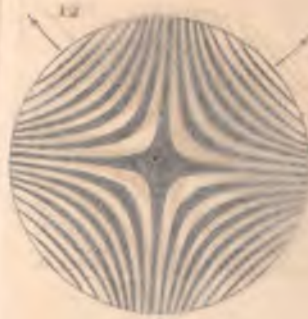
9517 Paris — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

Bertin

Lumiere jaune

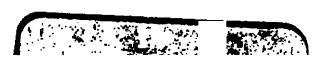


Lumiere jaune



Lumiere blanche

Blanadet sc.

THE ASTOR LIBRARY

OCT 2 2 1997